JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **396.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1913.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 396. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Breslau:

Arndt, F., Über aromatische Isothioharnstoffe und Orthothiokohlensäureester. [Zweite Mitteilung.] 1

Mitteilungen aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium (Naturw.-Mathem. Fakultät) zu Freiburg i. Br.:

I. Howitz, Johann, und J. Philipp, Über Bromierung des p-Toluchinolins und über p-Chinolinaldehyd 23

II. Derselbe und O. Köpke, Über o-Chinolylketone und ihre Derivate 38

III. Derselbe, Hedwig Fraenkel u. Else Schroeder, Über o , p- und ana-Jodchinolin und deren Derivate 53

Mitteilung aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratriums zu Freiburg i. B.

Fromm, Emil, Die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde und ihre Stellung unter den organischen Metalloidbasen 75

Mitteilung aus dem chemischen Institut zu Marburg:

Zincke, Th., und G. Weißpfenning, Über Dinitrophenylisochinoliniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte 103

Digitized by Google

Zweites und drittes Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München:

Zur Kenntnis des Anthracens 133

III. Meyer, Kurt H., und Albert Sander, Über Derivate des Anthrons 133

IV. Derselbe und Karl Zahn, Über Oxyazoverbindungen und Chinonphenylhydrazone der Anthracenreihe . . 152

V. Dieselben, Über Halogenverbindungen des Anthracens 166

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlen:

Willstätter, Richard, Untersuchungen über Chlorophyll 180

XXI. Willstätter, Richard, und Lennart Forsén, Einführung des Magnesiums in die Derivate des Chlorophylls 180

Mitteilung aus dem biochemischen Laboratorium der Universität Bristol:

Nierenstein, M., Über Oxycatechin und Catechincarbonsäure 194

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn:

Meerwein, Hans, Über unsymmetrische cyclische und acyclische Pinakone und deren Umlagerungsprodukte: ein Beitrag zur Kenntnis der Pinakolinumlagerung. [Zweite Mitteilung.] 200

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen:

Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. [Abhandlung CXIV.] 264

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors:

Sandelin, A. E., Die stereomeren Isofenchocamphersäuren 285

Decker, H., Formaldehyd und Pflanzensynthesen. (Berichtigung zur Abhandlung: „Über Tetrahydroisochinolinsynthesen“ von Decker und Becker) 336

Berichtigungen 336

Sachregister 337

Formelregister 350

Autorenregister 386

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

396. Band.

Über aromatische Isothioharnstoffe und Orthothiokohlensäureester;

von *F. Arndt.*

(Zweite Mitteilung.)[1])

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingelaufen am 10. Dezember 1912.)

In der früheren Mitteilung[2]) wurde die Darstellung aromatischer Isothioharnstoffe beschrieben und gezeigt, daß monosubstituierte Isothioharnstoffe, z. B. Formel I (Formeln vgl. am Schluß des theoretischen Teils), sich in ein Nitrosierungsprodukt überführen lassen, und daß letzteres beim Behandeln mit Ammoniak in methylalkoholischer Lösung in den sonst nicht darstellbaren Orthothiokohlensäureester IX übergeht. Der Verlauf dieser letzteren Reaktion konnte damals noch nicht erklärt werden. Diese Aufklärung ist nunmehr gelungen; und zwar ergab sich durch Einblick in den Reaktionsmechanismus die Notwendigkeit, die frühere Auffassung von der Natur jener „Nitrosoverbindung"[3]) zu ändern.

Es wurde nämlich festgestellt, daß man denselben Orthothiokohlensäureester IX auch erhält, wenn man das „Nitrosierungsprodukt" nicht mit Ammoniak, sondern mit

[1]) Eine zusammenhängende Darstellung des Inhaltes *beider* Mitteilungen findet sich in der Habilitationsschrift des Verfassers mit gleichem Titel, Breslau 1912.

[2]) Diese Annalen **384**, 325 (1911).

[3]) A. a. O. S. 322.

Digitized by Google

p-Tolylmercaptan in alkoholischer Lösung behandelt. Danach spielt bei der früheren Darstellungsweise das Ammoniak also nur die Rolle, daß es zunächst aus einem Teile des Isothioharnstoffderivates das Mercaptan herausspaltet (genau wie dies durch Alkali geschieht)[1]; dies Mercaptan würde dann mit unveränderter „Nitrosoverbindung", nach der früheren Auffassung, nach folgendem Schema reagieren:

$$C_7H_7.S.C.(NH)(NH.NO) + 3H.S.C_7H_7 = C[S.C_7H_7]_4 + N_2 + NH_3 + H_2O.$$

Hiernach mußte also bei der Darstellung von Orthothiokohlensäureester aus „Nitrosoverbindung" und Mercaptan eine Abspaltung von Ammoniak erfolgen. Eine solche konnte aber in keinem Falle wahrgenommen werden, trotzdem sie sich leicht hätte bemerkbar machen müssen.

Dieser Widerspruch führte mich dazu, die Auffassung von der Natur jener „Nitrosoverbindung"[2]) einer Revision zu unterziehen, deren Ergebnis vorweggenommen sei. Die Verbindung besitzt, bei gleicher prozentualer Zusammensetzung, die doppelte Molekulargröße wie früher angenommen, und ist als ein *Salz* aufzufassen, dessen basische Komponente der Tolylisothioharnstoff, und dessen saure Komponente ein *Dinitrosoderivat* desselben ist (Formel IV). Bei der Nitrosierung des Isothioharnstoffes wirken also zunächst 2 Mol. salpetriger Säure auf 1 Mol. der Base ein und führen es, unter Abspaltung von $2H_2O$, in ein Dinitrosoderivat über, das aber nicht als solches, sondern mit einem zweiten Molekül der Isothioharnstoffbase als Salz verbunden gewonnen wird. Die Nitrosierung verläuft demnach analog wie die von Benzamidin, bei welcher das Benzamidinsalz der Benzenyldioxytetrazotsäure entsteht.[3]) — Die Möglichkeit dieser Analogie habe ich auch früher in Betracht gezogen, aber damals

[1]) A. a. O. S. 325.
[2]) A. a. O. S. 332.
[3]) W. Lossen, diese Annalen **263**, 82 (1891).

Digitized by Google

von der Hand gewiesen, weil keine sicheren Gründe dafür, und die folgenden scheinbar dagegen sprachen:

1. Das Nitrosierungsprodukt des Benzamidins ist gelb gefärbt, das des Isothioharnstoffs farblos.

2. Die Salznatur tritt bei dem letzteren noch viel weniger hervor als bei dem ersteren. Während man nach Lossen aus dem Benzamidinsalz der Benzenyldioxytetrazotsäure durch Einwirkung von Alkali in alkoholischer Lösung leicht das Kaliumsalz erhält, gelingt dies bei dem Isothioharnstoffderivat nicht.

3. Aus dem Nitrosierungsprodukt des Isothioharnstoffs wird durch Einwirkung von starker Salzsäure, unter Abspaltung von salpetriger Säure, Isothioharnstoff zurückgebildet[1]), während die Benzenyldioxytetrazotsäure durch Einwirkung von Säure in Benzonitril, Stickstoff und Wasser zerfällt. Freilich erleidet das Nitrosierungsprodukt des Isothioharnstoffs eine analoge Zersetzung (die zum Rhodanid führt) durch Einwirkung von Eisessig oder verdünnten Säuren in der Wärme. Jedenfalls schien die Verbindung in ihrem Verhalten eine ausgesprochene Analogie zum Nitrosoguanidin zu zeigen, aus dem ebenfalls durch starke Säuren Guanidin regeneriert wird, während es unter anderen Bedingungen in Cyanamid, Stickstoff und Wasser zerfällt.

Die unter 2. angeführte Tatsache läßt sich nunmehr dadurch erklären, daß, wie schon erwähnt, jedes Isothioharnstoffderivat in Lösung durch Alkali unter Bildung des betreffenden Mercaptans zerstört wird; deshalb konnte die Verbindung auf diese Weise nicht als Salz einer Dinitrosoverbindung erkannt werden. Dagegen gelingt die Überführung des Tolylisothioharnstoffsalzes der Dinitrosoverbindung (IV) in das entsprechende Kaliumsalz durch Behandlung mit Kaliumacetat unter besonderen Bedingungen. Das so erhaltene Kaliumsalz ist in Wasser einigermaßen löslich; aus dieser Lösung können andere

[1]) Diese Annalen **384**, 334 (1911).

Digitized by Google

Salze, z. B. das Benzamidinsalz, ausgefällt werden. Beim Ansäuern der Lösung wird die Dinitrosoverbindung frei gemacht, die aber sofort 1 Mol. salpetriger Säure hydrolytisch abspaltet und in die *Mono*nitrosoverbindung (V) übergeht. Dieselbe Mononitrosoverbindung entsteht meist, in untergeordneter Menge, auch bei der Nitrosierung der Isothioharnstofflösung. Zu einem kleinen Bruchteile verläuft diese Nitrosierung also so, wie früher angenommen. —

Darstellung und Reaktionen des (früher „Nitrosoverbindung" genannten) Tolylisothioharnstoffsalzes der Dinitrosoverbindung (IV) sind schon in der ersten Mitteilung beschrieben und bedürfen nur einer einfachen Umdeutung, die im Hauptteil näher ausgeführt ist. Dagegen ist die frühere Formel der „Nitrosoverbindung" auf das inzwischen aufgefundene wirkliche *Mono*nitrosoderivat der Base (V) zu übertragen. — Für den früher beschriebenen „gelben Körper"[1]) bleibt die alte (hier mit VI bezeichnete) Formel bestehen.

Die in der ersten Abhandlung beschriebene Darstellung des Orthothiokohlensäuretolylesters (IX) erklärt sich jetzt sehr zwanglos: Zunächst wird durch das Ammoniak die basische Komponente des Salzes, der Tolylisothioharnstoff, unter Bildung von Tolylmercaptan aufgespalten, und dieses reagiert dann mit der Dinitrosokomponente nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_7H_7.S.C{=}N.NO \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad N{=}N.OH \end{matrix} + \begin{matrix} H.S.C_7H_7 \\ H.S.C_7H_7 \\ H.S.C_7H_7 \end{matrix} = C[S.C_7H_7]_4 + 2N_2 + 2H_2O.$$

Es wird also tatsächlich nur Stickstoff entwickelt. Gleichzeitig wird auch ein Teil der sauren Komponente unter Mercaptanbildung angegriffen, so daß die Reaktion sich fast quantitativ einstellen kann.

Einfacher erhält man natürlich den Orthothiokohlensäureester durch direkte Einwirkung des Marcaptans

[1]) A. a. O. S. 335.

Digitized by Google

auf ein Salz der Dinitrosoverbindung, am besten das Kaliumsalz:

$$C_7H_7.S.C(=N.NO)(N=N.OK) + 4HS.C_7H_7 = C[S.C_7H_7]_4 + 2N_2 + 2H_2O + C_7H_7.S.K.$$

Diese Reaktion verläuft außerordentlich leicht und glatt.

Zur Verallgemeinerung und Ergänzung des experimentellen Materials habe ich die monosubstituierten Isothioharnstoffe auch in der Phenyl- und p-Chlorphenylreihe dargestellt (II und III) und nach analog verlaufenden Reaktionen in ihre Nitrosoderivate (VII und VIII) und die entsprechenden Orthothiokohlensäureester (XI und XII) übergeführt. Näheres über deren Eigenschaften siehe im Hauptteil.

Nach der dargestellten Reaktion lassen sich weiterhin auch *gemischte* Orthothiokohlensäureester darstellen (z. B. XIV und XV) nach dem Schema:

$$R^1.S.C(N.NO)(N:NOK) + 4R^2SH = C[S.R^1][S.R^2]_3 + 2N_2 + 2H_2O + R^2S.K.$$

Solche gemischten Ester entstehen zunächst auch in annähernd reiner Form, gehen aber in Lösungsmitteln bei höherer Temperatur mehr und mehr in den entsprechenden ungemischten Ester (z. B. den Tetrachlorphenylester) über. — Auch diese Umwandlung läßt sich nur erklären, wenn man die in der ersten Mitteilung dargelegten theoretischen Anschauungen[1]), nach denen die Gruppe $-C\vdots[S.R]_3$ als freies Radikal existieren kann, zugrunde legt. Man muß dann weiter annehmen, daß auch die aromatischen Orthothiokohlensäureester selbst zu dissoziieren vermögen in die Radikale $-S.R$ und $-C\vdots(S.R)_3$. Näheres im experimentellen Teil.

Ebenso wie der Orthothiokohlensäuretolylester (IX) durch Zinkstaub und Eisessig zu dem Orthothioameisensäureester (X) reduziert wird[2]), so erleidet der gemischte

[1]) A. a. O. S. 340, 344.

[2]) A. a. O. S. 325.

Digitized by Google

Orthothiokohlensäureester (XV) eine analoge Reduktion; und zwar entsteht hierbei nur der *gemischte* Orthothioameisensäureester (XVI), der sich beim Umkrystallisieren nicht verändert. Auch diese Tatsache steht mit den genannten Anschauungen im Einklang; denn ein Orthothioameisensäureester kann nicht dissoziieren, weil in ihm die vierte Kohlenstoffvalenz durch das positive Wasserstoffatom abgesättigt ist.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die Kaliumsalze der „Dinitrosoderivate" nicht mit Phenolen und anderen Körpern in analoger Weise wie mit Mercaptanen zu reagieren vermögen; und daß das Kaliumsalz der Benzenyldioxytetrazotsäure, trotz seiner ganz analogen Konstitution, nicht jene Reaktion mit Mercaptanen gibt.

I. $CH_3.C_6H_4.S.C(=NH)NH_2$

II. $C_6H_5.S.C(=NH)NH_2$

III. $Cl.C_6H_4.S.C(=NH)NH_2$

IV. $CH_3.C_6H_4.S.C(=N.NO)N=N.OH$

V. $CH_3.C_6H_4.S.C(=NH)N=N.OH$

VI. $CH_3.C_6H_4.S.C(=O)N=N.OH$

VII. $C_6H_5.S.C(=N.NO)N=N.OH$

VIII. $Cl.C_6H_4.S.C(=N.NO)N=N.OH$

IX. $C[S.C_6H_4.CH_3]_4$

X. $CH[S.C_6H_4.CH_3]_3$

XI. $C[S.C_6H_5]_4$

XII. $C[S.C_6H_4Cl]_4$

XIII. $CH[S.C_6H_4Cl]_3$

XIV. $C[S.C_6H_5][S.C_6H_4Cl]_3$

XV. $C[S.C_6H_4.CH_3][S.C_6H_4Cl]_3$

XVI. $CH[S.C_6H_4.CH_3][S.C_6H_4.Cl]_2$.

I. Aromatische Isothioharnstoffe.

Phenylisothioharnstoff, $C_6H_5.S.C(NH)(NH_2)$.

Er wurde aus Phenylmercaptan und Cyanamid in derselben Weise dargestellt wie die Tolylverbindung und verhält sich dieser analog. Krystallisiert aus Benzol in glänzenden Nadeln, die bei 96—97° unter analoger Zersetzung wie die Tolylbase schmelzen und auch bei längerem Aufbewahren sich zersetzen.

Digitized by Google

0,1304 g gaben 0,2659 CO_2 und 0,0644 H_2O.

	Ber. für $C_7H_8N_2S$	Gef.
C	55,3	55,6
H	5,3	5,5

In den Löslichkeitsverhältnissen seiner einfachen Salze nähert sich der Phenylisothioharnstoff dagegen mehr dem Benzylisothioharnstoff: alle diese Salze sind leicht löslich, am schwersten das Acetat und Nitrat, das aber aus salzsauren Lösungen nicht ausfällt. Wohl aber gibt der Phenylisothioharnstoff die charakteristische Reaktion der aromatischen Isothioharnstoffe, nämlich die Fällung als Nitrat-Sulfat.

Nitrat-Sulfat des Phenylisothioharnstoffs. Versetzt man die Lösung des Phenylisothioharnstoffs in verdünnter Schwefelsäure mit verdünnter Salpetersäure, so krystallisiert das Nitrat-Sulfat in glänzenden Nadeln aus, die bei 206° unter Aufschäumen schmelzen. Auch dies Doppelsalz ist wesentlich leichter löslich als das entsprechende der Tolylverbindung, so daß von einer quantitativen Fällung keine Rede ist. Besonders leicht löst es sich in Salzsäure, so daß es aus Lösungen, die viel freie Salzsäure enthalten, nicht ausfällt.

0,1637 g gaben 22,5 ccm Stickgas über 33 prozentiger Kalilauge bei 17° und 757 mm Druck.

	Ber. für	Gef.
	$3C_7H_8N_2S + H_2SO_4 + HNO_3$	
N	15,9	15,9

p-Chlorphenylisothioharnstoff, $Cl.C_6H_4.S.C(NH)(NH_2)$.

Er wurde aus p-Chlorthiophenol und Cyanamid in derselben Weise dargestellt wie die Tolylverbindung und gleicht dieser in seinem Verhalten. Nur ist die freie Base in heißem Benzol kaum löslich; sie läßt sich daher schlecht umkrystallisieren. Der Isothioharnstoff wurde daher in Form seines Nitrat-Sulfats zur Analyse gebracht. Die Salze gleichen in ihren Löslichkeitsverhältnissen denen des p-Tolylisothioharnstoffs vollkommen. Das *Nitrat-Sulfat* schmilzt bei 222° unter Aufschäumen.

Digitized by Google

0,1626 g gaben 19,2 ccm Stickgas über 33 prozentiger Kalilauge bei 17° und 767 mm Druck.

	Ber. für $3C_7H_7N_3SCl + H_2SO_4 + HNO_3$	Gef.
N	13,6	13,9

II. Nitrosoderivate der aromatischen Isothioharnstoffe.

Tolylisothioharnstoffsalz des Dinitroso-tolylisothioharnstoffs (IV).

Dieses Salz wurde in der ersten Abhandlung als „Nitrosoverbindung" beschrieben.[1]) Bei seiner Darstellung ist darauf zu achten, daß man reines, schwefelsäurefreies Nitrit verwende, da andernfalls das Reaktionsprodukt mit dem Nitrit-Sulfat oder Nitrat-Sulfat der Base verunreinigt ist. Die weitere Reinigung erfolgt wie früher beschrieben.

Über die Konstitution vergleiche die Einleitung. Die Nitrosierung der aromatischen Isothioharnstoffe verläuft danach analog wie die von Benzamidin, bei der das Benzamidinsalz der Benzenyldioxytetrazotsäure entsteht. Im Gegensatz zu dieser Reaktion verläuft aber die Nitrosierung des Isothioharnstoffs in guter Ausbeute. Die freie Dinitrosokomponente des Salzes ist nicht isolierbar (siehe unten).

Die Reaktionen der Verbindung sind im wesentlichen schon früher beschrieben und bedürfen nur einer entsprechenden Umdeutung.

Für die Zersetzung durch Einwirkung von Eisessig in der Kälte unter Bildung von Rhodanid war die Gleichung aufgestellt worden:

$$C_7H_7.S.C(NH)(NHNO) = C_7H_7.S.C{:}N + N_2 + H_2O.$$

Als Gesamtgleichung kann diese bestehen bleiben und müßte nur verdoppelt werden. In Wahrheit verläuft die Einwirkung von Eisessig wohl folgendermaßen:

[1]) A. a. O. S. 325.

Digitized by Google

Zunächst wird die Dinitrososäure freigemacht und nach folgender Gleichung zersetzt:

(Gleichung I)

$$\begin{matrix} C_7H_7.S.C{=}N.NO \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad N{=}N.OH \end{matrix} = C_7H_7.S.CN + N_2 + HNO_2 .$$

Die freiwerdende salpetrige Säure nitrosiert nun teilweise die basische Komponente, den Isothioharnstoff, nach der Gleichung:

$$C_7H_7.S.C(NH)(NH_2) + HNO_2 = C_7H_7.S.C(NH)(NH.NO) + H_2O.$$

Dies Nitrosoprodukt zerfällt sofort unter der Einwirkung des Eisessigs nach der alten Gleichung:

$$C_7H_7.S.C(NH)(NH.NO) = C_7H_7.S.CN + N_2 + H_2O.$$

Der Gesamteffekt ist jedenfalls der, daß das Salz zum größten Teil in Rhodanid übergeführt wird; Isothioharnstoffacetat entsteht nur in untergeordneter Menge, und salpetrige Säure entweicht als solche kaum. Daß sie aber als Zwischenprodukt auftritt, kann durch Zusatz von Jodkaliumlösung leicht gezeigt werden.

Bei Einwirkung von konz. Salzsäure auf das Salz in der Kälte werden aus der sauren Dinitrosokomponente 2 Mol. HNO_2 hydrolytisch abgespalten und aus ihr die Isothioharnstoffbase zurückgebildet. Man erhält also aus 1 Mol. des Salzes 2 Mol. Isothioharnstoffchlorhydrat, die glatt in Lösung gehen.

Beim Kochen des Salzes in methylalkoholischer Lösung erfolgt eine Zersetzung unter Stickstoffentwicklung, die im wesentlichen der durch Eisessig analog ist, nur langsamer verläuft. Daneben entsteht noch, wie früher beschrieben, eine „gelbe Verbindung", die in den Löslichkeitsverhältnissen dem weißen Salze gleicht, aber durch Einwirkung von konz. Salzsäure nicht in Isothioharnstoffchlorhydrat, sondern meist, unter Abspaltung nitroser Dämpfe, in *Rhodanid* übergeht. Auf Grund dieses Verhaltens und der Analyse war der gelben Verbindung, die nur schwierig in reiner Form zu isolieren ist, die hier unter VI angeführte Formel gegeben

Digitized by Google

worden, welche auch jetzt als die wahrscheinlichste gelten kann. Danach wäre die gelbe Verbindung aufzufassen als ein Zwischenprodukt bei dem Zerfall der Dinitrosoverbindung nach der Gleichung I. Denn zu deren Übergang in Rhodanid muß 1 Mol. N_2 und 1 Mol. HNO_2 abgespalten werden; bei der Bildung des gelben Stoffes VI wäre dann die Abspaltung von N_2 bereits erfolgt, die von HNO_2 aber noch nicht; die letztere Abspaltung, welche zum Rhodanid führt, wird dann erst durch konz. Salzsäure bewirkt.

Übrigens verläuft die Einwirkung von konz. Salzsäure auf den gelben Körper oft unter noch weitergehender Zersetzung und Bildung von *Mercaptan*, wohl nach der Gleichung:

$$C_7H_7.S.CO(NHNO) = C_7H_7.SH + N_2 + CO_2.$$

Beide Prozesse, der zum Rhodanid und der zum Mercaptan führende, laufen meist nebeneinander, soweit sich dies bei den geringen Mengen feststellen läßt.

Kaliumsalz der Dinitrosoverbindung IV.

Etwa 20 ccm einer in der Kälte gesättigten methylalkoholischen Lösung von Kaliumacetat werden zum beginnenden Sieden erwärmt und das rohe Isothioharnstoffsalz der Dinitrosoverbindung (IV) portionsweise eingetragen, solange es mit Leichtigkeit und ohne allzu starke Gasentwicklung gelöst wird. Die Lösung wird alsdann schnell abgekühlt und mit dem doppelten Volumen gewöhnlichen Alkohols versetzt. Hierbei scheidet sich das Kaliumsalz als dichte Krystallisation von weißen Nadeln ab. Aus heißem Alkohol krystallisiert es in glänzenden Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das sehr hartnäckig festgehalten wird. Es gelingt nicht, das Krystallwasser zu entfernen, da das Salz beim Erwärmen lebhaft, wenn auch ohne eigentliche Detonation, verpufft. Bei Verwendung von entwässertem Kaliumacetat und käuflichem absolutem Alkohol zur Darstellung und Krystallisation gewinnt man das Salz zwar

Digitized by Google

in einer anderen, mehr pulverförmigen Beschaffenheit, die Analyse gab aber auch mit dieser Probe die auf 1 Mol. Krystallwasser berechneten Werte. Die Zusammensetzung des Kaliumsalzes wird aber eindeutig bewiesen durch die Analyse des aus ihm dargestellten Benzamidinsalzes. — Das Kaliumsalz ist in kaltem Wasser nicht gerade leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

0,1482 g gaben 0,0467 K_2SO_4.
0,1261 g „ 21,6 ccm Stickgas bei 17° und 763 mm Druck.

Ber. für $C_8H_7N_4O_2SK + H_2O$		Gef.
K	14,0	14,1
N	20,0	20,0

Beim Versetzen selbst sehr verdünnter Lösungen des Kaliumsalzes mit Calciumchlorid fällt das *Calcium*salz der Dinitrososäure als weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der ebenfalls wasserhaltig ist. Das *Barium*salz wird unter gleichen Bedingungen als ölige Trübung ausgeschieden, die allmählich zu einer filzigen Masse krystallisiert. — Schwer löslich ist auch das *Ferri*salz, das beim Versetzen der sehr verdünnten Kaliumsalzlösung mit Ferrichlorid in kleinen, goldgelben Nädelchen ausfällt. Aus konzentrierteren Lösungen scheidet es sich dagegen als dunkelbrauner Niederschlag ab, der aber nach einigem Stehen von selbst in die gelbe Modifikation übergeht; die Umwandlung schreitet von einem Punkte aus über die ganze Masse fort. — Über weitere Reaktionen des Kaliumsalzes siehe unten.

Benzamidinsalz der Dinitrosoverbindung IV.

Das Kaliumsalz wird in kaltem Wasser unter Umschwenken gelöst, die Lösung filtriert und mit einer wäßrigen Lösung von Benzamidinchlorhydrat versetzt. Es fällt sofort das Benzamidinsalz der Dinitrososäure als dichter weißer Niederschlag aus. Aus Alkohol krystallisiert es in weißen Blättchen, und verhält sich dem oben beschriebenen Isothioharnstoffsalz analog.

Digitized by Google

0,1360 g gaben 28,6 ccm Stickgas bei 17° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_6O_2S$	Gef.
N	24,4	24,4

Mononitrosotolylisothioharnstoff (V).

Versetzt man die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Essigsäure, so färbt sie sich sofort gelb, und nach einigen Sekunden erfolgt eine dichte Ausscheidung von goldgelben Blättchen. Meine ursprüngliche Erwartung, daß hier die freie Dinitrosoverbindung (IV) vorläge, bestätigte sich nicht, sondern die Substanz erwies sich als eine Mononitrosoverbindung, die aus der zuerst frei werdenden Dinitrosoverbindung durch hydrolytische Abspaltung von 1 Mol. HNO_2 entsteht, die mit Jodkalium leicht nachweisbar ist. Der Dinitrosoisothioharnstoff ist also in freier Form nicht existenzfähig. — Der Mononitrosoisothioharnstoff kann aus Alkohol, oder besser aus Aceton unter nachträglichem Verdünnen mit Äther, umkrystallisiert werden. Man erhält ihn so in kleinen, goldgelben, glänzenden Blättchen. Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich schwer in heißem Alkohol, etwas leichter in heißem Aceton. Die Lösung in Alkohol ist in der Wärme orange, in der Kälte gelb gefärbt, die in Aceton, namentlich in der Wärme, schön rosarot. Dieselbe rote Färbung beobachtet man auch, wie in der ersten Mitteilung erwähnt, wenn man das rohe, gelb gefärbte Nitrosierungsprodukt des Tolylisothioharnstoffs mit Aceton extrahiert. Daraus folgt, daß bei der Nitrosierung des Tolylisothioharnstoffs neben dem Isothioharnstoffsalz seines Dinitrosoderivates auch das Mononitrosoderivat in geriner Menge entsteht; daher die schwach rötlich-gelbe Farbe des ungereinigten Niederschlages. — Der Mononitrosotolylisothioharnstoff verpufft bei 115—120°. In kaltem Alkali löst er sich leicht auf; beim Ansäuern wird aber nur Mercaptan ausgeschieden.

0,1432 g gaben 0,2579 CO_2 und 0,0626 H_2O.

0,1233 g „ 22,7 ccm Stickgas bei 16° und 761 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_8H_9ON_3S$	Gef.
C	49,2	49,1
H	4,6	4,9
N	21,5	21,5

Mit konz. Salzsäure wird aus der Mononitrosoverbindung wiederum 1 Mol. HNO_2 hydrolytisch abgespalten und Isothioharnstoffhydrochlorid gebildet. — Eisessig wirkt in der Kälte nicht ein; in der Wärme wird Rhodanid gebildet nach der Gleichung:

$$C_7H_7.S.C(NH)(NH.NO) = C_7H_7.S.CN + N_2 + H_2O.$$

Die Mononitrosoverbindung kann demnach als Zwischenprodukt auftreten sowohl bei dem Zerfall der Dinitrosoverbindung zum Rhodanid nach der früher erwähnten Gleichung I, als auch bei der Zurückverwandlung der Dinitrosoverbindung in Isothioharnstoff. Denn bei dem ersten Prozeß muß 1 Mol. N_2 und 1 Mol. HNO_2 abgespalten werden, bei dem zweiten 2 Mol. HNO_2. Da bei der Bildung der Mononitrosoverbindung (aus der Dinitrosoverbindung) 1 Mol. HNO_2 abgespalten ist, so stehen bei ihr beide Wege noch offen; dagegen kann aus der gelben Verbindung VI, bei der die Abspaltung von N_2 bereits erfolgt ist, nur noch Rhodanid entstehen, soweit nicht tiefer greifende Zersetzung eintritt. Die erste Reaktionsreihe, über die Mononitrosoverbindung zum Isothioharnstoff, tritt mit konz. Mineralsäure, die zweite, über die Mononitrosoverbindung zum Rhodanid, mit Eisessig, die dritte, über den Körper VI zum Rhodanid, in Abwesenheit von Säuren ein.

Übergießt man das Dinitrosokaliumsalz mit Eisessig, so erfolgt, ebenso wie bei dem Isothioharnstoffsalz, Stickstoffentwicklung; der Prozeß verläuft nach der zweiten der eben erwähnten Reaktionsreihen und geht zum größten Teil bis zum Rhodanid, zum Teil bleibt er bei der Mononitrosoverbindung stehen. Verdünnt man daher nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man neben einer öligen Ausscheidung von Rhodanid eine feste von Mononitrosokörper. — Mit konz. Salzsäure in Berührung ge-

Digitized by Google

bracht, explodiert das Kaliumsalz heftig. — Beim Kochen in alkoholischer Lösung endlich erleidet es eine Zersetzung, die nach dem dritten Reaktionsschema beginnt, im übrigen aber erst weiter unten erklärt werden kann.

Phenylisothioharnstoffsalz der Dinitrosoverbindung VII.

Die Nitrosierung von Phenylisothioharnstoff in salzsaurer Lösung verläuft genau wie bei dem Tolylisothioharnstoff. Das erhaltene Dinitrosoisothioharnstoffsalz läßt sich aus Methylalkohol in kleinen, weißen Prismen krystallisieren, wobei man durch Komplikationen weniger gestört wird als bei der Tolylverbindung. Aus dem Isothioharnstoffsalz läßt sich in der beschriebenen Weise das Kaliumsalz gewinnen usw.

0,1425 g gaben 29,0 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

	Ber. für $[C_7H_7SN_3O]_2$	Gef.
N	23,2	23,2

p-Chlorphenylisothioharnstoffsalz der Dinitrosoverbindung VIII.

In Darstellung und Verhalten ebenfalls der Tolylverbindung analog. Läßt sich, etwas schwieriger, aus Methylalkohol in kleinen, glashellen Prismen krystallisieren.

0,1499 g gaben 25,2 ccm Stickgas bei 18° und 762 mm Druck.

	Ber. für $[C_7H_6N_3SOCl]_2$	Gef.
N	19,4	19,5

III. Aromatische Orthothiokohlensäureester.

Orthothiokohlensäure-p-tolylester, $C[S.C_7H_7]_4$.

In der ersten Mitteilung wurde gezeigt, daß man aromatische Orthothiokohlensäureester nicht aus Tetrachlorkohlenstoff und Mercaptan erhalten kann, da hierbei statt dessen Orthothioameisensäureester entstehen. Ebensowenig gelingt die Darstellung des Tolylesters aus der von Zincke[1]) erhaltenen Verbindung $C_7H_7.S.CCl_3$ und

[1]) Th. Zincke und W. Frohneberg, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 845 (1910).

Digitized by Google

Thiokresolnatrium. Vielmehr ist der einzige Weg zur Darstellung der aromatischen Orthothiokohlensäureester der über die Salze der entsprechenden Dinitrosoisothioharnstoffe, nach dem allgemeinen Schema:

$$\begin{matrix} R.S.C{=}N.NO \\ | \\ N{=}N.OH \end{matrix} + 3H.S.R = C[S.R]_4 + 2N_2 + 2H_2O.$$

Die Darstellung des Tolylesters aus dem Isothioharnstoffsalz der Dinitrosoverbindung (IV) wurde früher beschrieben. Der Reaktionsverlauf ist in der Einleitung klargelegt.

Wie schon oben gesagt, kann derselbe Orthothiokohlensäureester auch gewonnen werden, wenn man das Dinitrosoisothioharnstoffsalz oder das Kaliumsalz in methylalkoholischer Lösung direkt mit Tolylmercaptan erwärmt.

Wird also eines der beiden Salze und die entsprechende Menge p-Thiokresol mit Methylalkohol übergossen und gelinde erwärmt, so geht das Salz leicht in Lösung, gleichzeitig tritt lebhaftes Aufschäumen von Stickstoff und Abscheidung des Orthothiokohlensäureesters ein, und die Reaktion geht ohne viel weitere Wärmezufuhr zu Ende.

Von den drei Bildungsweisen des Esters verläuft die aus dem Kaliumsalz am glattesten. Jedoch ist, auf ursprünglich angewandtes Mercaptan berechnet, die Ausbeute wohl nach der ersten Darstellungsweise (mit Ammoniak) am besten, weil ja bei der Darstellung des Kaliumsalzes die Hälfte der schwefelhaltigen Substanz verloren geht.

Man sollte annehmen, daß aus dem Dinitrosoisothioharnstoffsalz ebenso wie mit Ammoniak auch mit Alkali der Orthothiokohlensäureester entstehen müsse. Jedoch ist dies nicht der Fall, da durch überschüssiges Alkali sowohl die saure wie die basische Komponente zu schnell aufgespalten werden.

Wohl dagegen wird Orthothiokohlensäureester ge-

Digitized by Google

bildet, wenn man nur das Dinitrosokaliumsalz in alkoholischer Lösung erhitzt. (Also sozusagen unter Anwendung der berechnten Menge Alkali.) Die schon früher angedeutete Zersetzung des Kaliumsalzes bei längerem Kochen seiner alkoholischen Lösung verläuft in folgender Weise:

Wegen der Abwesenheit von Säure beginnt zunächst die *dritte* der früher beschriebenen Reaktionsreihen, die in erster Phase zu der gelben Verbindung VI führt. Daher läßt die warme alkoholische Lösung des Kaliumsalzes stets Stickstoff entweichen und ist gelb gefärbt. Die Verbindung VI kann aber nicht isoliert werden, da sie an das Kalium gebunden bleibt:

$$C_7H_7.S.C(N.NO)(N{:}NOK) = C_7H_7.S.CO(N{:}NOK) + N_2.$$

Im weiteren Verlauf zerfällt dies gelbe Kaliumsalz nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_7.S.CO(N{:}NOK) + H_2O = 2\,C_7H_7.SH + K_2CO_3 + CO_2 + N_2$$

(vgl. die Einwirkung von konz. Salzsäure auf den Körper VI!). Das freiwerdende Mercaptan reagiert dann aber gleich mit noch unverändertem Dinitrosokaliumsalz unter Bildung von Orthothiokohlensäureester. Nach längerem Kochen der alkoholischen Lösung erhält man also aus der gelben Flüssigkeit eine weiße Krystallisation, nämlich ein Gemisch von K_2CO_3 und $C[S.C_7H_7]_4$, die durch Chloroform getrennt werden können. — Zur Darstellung des Orthothiokohlensäureesters kommt diese Umsetzung aber nicht in Betracht. —

Die Eigenschaften und Reaktionen des Orthothiokohlensäuretolylesters sind in der ersten Mitteilung beschrieben. Ferner sind dort die theoretischen Anschauungen dargelegt, nach denen die Gruppe $.C{:}(S.R)_3$, ähnlich wie Triphenylmethyl, als freies Radikal auftreten kann. Dadurch wurde erklärt, warum sich aus CCl_4 und Mercaptan-Natrium nicht Orthothiokohlensäureester, sondern Orthothioameisensäureester bildet, und warum der Orthothioameisensäureester durch Brom in der Kälte

Digitized by Google

sofort aufgespalten wird, während der Orthothiokohlensäureester in der Kälte noch nicht dissoziiert, daher nicht aufgespalten wird, sondern Additionsprodukte liefern kann. Dagegen muß man annehmen, daß in der Wärme, besonders in siedendem Eisessig, auch der Orthothiokohlensäureester als solcher zu dissoziieren vermag, in die Radikale $(SR)_3C$ und .S.R, wodurch sich seine Reduktion zu Orthothioameisensäureester und Mercaptan erklärt. Für eine solche Dissoziationsfähigkeit spricht auch die Tatsache, daß die Lösung des Tolyl- (und Phenyl-) esters in Eisessig in der Kälte farblos, in der Hitze gelb gefärbt ist.

Orthothiokohlensäurephenylester,

$C[S.C_6H_5]_4$.

Er wird analog dem Tolylester dargestellt, nämlich entweder durch Kochen des Phenylisothioharnstoffsalzes der Dinitrosoverbindung VII mit methylalkoholischem Ammoniak, oder durch Erwärmen desselben Salzes bzw. des betreffenden Kaliumsalzes mit Thiophenol in alkoholischer Lösung. Kleine, unregelmäßige Blättchen vom Schmelzp. 159° aus Eisessig. Er verhält sich dem Tolylester vollkommen analog.

0,1300 g gaben 0,3204 CO_2 und 0,0536 H_2O.

	Ber. für $C_{25}H_{20}S_4$	Gef.
C	67,0	67,2
H	4,4	4,6

Orthothiokohlensäure-p-chlorphenylester,

$C[S.C_6H_4Cl]_4$.

Er wird analog wie die beiden schon beschriebenen Orthothiokohlensäureester dargestellt, unterscheidet sich von ihnen aber durch seine viel geringere Löslichkeit. Er ist in siedendem Alkohol fast völlig unlöslich, in Eisessig selbst in der Hitze sehr schwer löslich; auch in kaltem Chloroform nicht sehr leicht. Krystallisiert am besten aus Toluol in kleinen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 212—213°.

Digitized by Google

0,1680 g gaben 0,3168 CO_2 und 0,0465 H_2O.

	Ber. für $C_{25}H_{16}S_4Cl_4$	Gef.
C	51,2	51,4
H	2,7	3,0

Orthothioameisensäure-p-chlorphenylester, $H.C:[S.C_6H_4Cl]_3$.

Dieser Orthothioameisensäureester wurde dargestellt, um entscheiden zu können, ob bei der Reduktion des später zu beschreibenden gemischten Orthothiokohlensäureesters (XV) sich dieser ungemischte Orthothioameisensäureester oder der gemischte Ester (XVI) bildet.

Einige Gramm p-Chlorthiophenol werden in Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Chloroform 2 Stunden am Rückflußkühler digeriert. Nach Verdampfen des überschüssigen Chloroforms und Erkalten befindet sich das Reaktionsprodukt als zähes Öl am Boden der alkalischen Flüssigkeit. Man nimmt es mit viel Äther auf und engt die ätherische Lösung durch Abblasen stark ein, wobei das Produkt in fester Form abgeschieden wird. Es wird abgesaugt und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Um eine saubere Krystallisation zu erhalten, ist es zweckmäßig, bei der letzten Auflösung ein wenig Zinkstaub zuzusetzen; hierdurch werden die trübenden und färbenden Verunreinigungen beseitigt. Man erhält so den Ester in Form kleiner, fast farbloser, glänzender Blättchen, die bei 111—112° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, spielend in Chloroform.

0,1746 g gaben 0,3299 CO_2 und 0,0512 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{13}S_3Cl_3$	Gef.
C	51,4	51,5
H	3,0	3,3

Orthothiokohlensäurephenyl-tri-p-chlorphenylester, $C[S.C_6H_5][S.C_6H_4Cl]_3$.

Wird das Kaliumsalz des Dinitroso-phenylisothioharnstoffs zusammen mit der berechneten Menge p-Chlorthiophenol mit Methylalkohol übergossen und erwärmt,

Digitized by Google

so geht zunächst alles in Lösung, gleich darauf tritt aber Stickstoffentwicklung und Ausscheidung einer weißen Krystallisation ein. — Zur weiteren Reinigung darf man das Reaktionsprodukt nicht aus höhersiedenden Lösungsmitteln umkrystallisieren; man löse es vielmehr in kaltem Chloroform und fälle es durch reichlichen Zusatz von Methylalkohol wieder aus. Man gewinnt es so in kleinen weißen Blättchen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei dem Tetrachlorphenylester. — Dieser gemischte Orthothiokohlensäureester ist eine wenig gut charakterisierte Verbindung, da er leicht in der im folgenden zu beschreibenden Weise umgewandelt wird. Die nach dem angegebenen Verfahren gewonnene Substanz zeigt annähernd die Zusammensetzung, die der obigen Formel entspricht; jedoch sind die Werte schon etwas nach dem ungemischten Tetrachlorphenylester verschoben. Ebenso ist der Schmelzpunkt unscharf: das Präparat beginnt bei 180° zu erweichen und schmilzt bei etwa 191°.

0,1455 g gaben 0,2882 CO_2 und 0,0442 H_2O.
0,1611 g „ 0,1294 AgCl.

	Ber. für $C_{25}H_{17}Cl_3S_4$	Gef.
C	54,4	54,0
H	3,1	3,4
Cl	19,3	19,9

Wird dieser gemischte Orthothiokohlensäureester einmal aus viel Eisessig und dann noch ein- oder zweimal aus einem Gemisch von Eisessig und Toluol umkrystallisiert, so erhält man ein aus weißen Blättchen bestehendes Präparat, welches bei 208—210° schmilzt und die prozentuale Zusammensetzung des Tetrachlorphenylesters besitzt. Offenbar findet also in höher siedenden Lösungsmitteln eine Umlagerung statt mit einer Tendenz zur Bildung des ungemischten Tetrachlorphenylesters. Eine solche Umlagerung ist nur zu erklären, wenn die vorher begründete Annahme einer Dissoziationsfähigkeit aromatischer Orthothiokohlensäureester

Digitized by Google

zu Recht besteht. Man hätte dann weiter anzunehmen, daß von den Molekülen des gemischten Esters zunächst das eine eine SC_6H_5-Gruppe, ein anderes eine SC_6H_4Cl-Gruppe abspaltet, und daß dann beide ihren Platz tauschen; man erhält dann 1 Mol. ungemischten Chlorphenylester; und bei dem daneben entstandenen phenylreicheren Ester geht dann, da die Dissoziationsfähigkeit ja immer bestehen bleibt, der Austausch der Radikale in demselben Sinne weiter, d. h. immer so, daß bei der Krystallisation die Wiedervereinigung unter Bildung von möglichst viel des am schwersten löslichen Tetrachlorphenylesters erfolgt. Die phenylreicheren Ester — z. T. der Tetraphenylester — bleiben, wegen ihrer größeren Löslichkeit, in den Mutterlaugen. Freilich gelingt eine völlige Trennung nicht: Das umgelagerte Präparat erreicht auch bei weiterem Krystallisieren nicht den Schmelzpunkt des reinen Tetrachlorphenylesters (212—213°), sondern schmilzt stets gegen 210°.

0,1311 g gaben 0,2476 CO_2 und 0,0350 H_2O.

	Ber. für $C_{25}H_{17}Cl_3S_4$	$C_{25}H_{16}Cl_4S_4$	Gef.
C	54,4	51,2	51,5
H	3,1	2,7	3,0

Eigenartig ist, daß die Umwandlung beim Krystallisieren aus Toluol oder selbst Xylol in viel geringerem Grade eintritt. Eisessig als Lösungsmittel scheint also die Dissoziation der Orthothiokohlensäureester zu begünstigen. Damit steht im Einklang, daß die Lösung des Orthothiokohlensäurechlorphenylesters in siedendem Toluol oder Xylol nicht gelb gefärbt ist. (In Eisessig ist die Löslichkeit zu gering.)

Orthothiokohlensäuretolyl-tri-p-chlorphenylester, $C[S.C_6H_4CH_3][S.C_6H_4Cl]_3$.

Er wurde analog wie die entsprechende Phenylverbindung aus dem Kaliumsalz der Dinitrosoverbindung IV und p-Chlorthiophenol dargestellt. Die ausgeschiedene Krystallisation besitzt wirklich die Zusammensetzung,

Digitized by Google

die der obigen Formel entspricht und schmilzt annähernd scharf bei 193°.

0,1303 g gaben 0,2622 CO_2 und 0,0448 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{19}S_4Cl_3$	Gef.
C	55,2	54,9
H	3,4	3,8

Bei gleichem Umkrystallisieren aus Eisessig und Eisessig + Toluol wird dieser gemischte Ester weniger weitgehend in den ungemischten Ester übergeführt als die Phenylverbindung; vielmehr erhält man dann ein Präparat, das schon bei 202—204° schmilzt (der reine Tetrachlorphenylester bei 212—213°) und dessen Kohlenstoffwerte zwischen denen des gemischten und des ungemischten Esters liegen.

0,1522 g gaben 0,3008 CO_2 und 0,0507 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{19}S_4Cl_3$	$C_{25}H_{16}S_4Cl_4$	Gef.
C	55,2	51,2	53,9
H	3,4	2,7	3,7

Daß hier die Umwandlung weniger weitgehend ist, dürfte dadurch zu erklären sein, daß hier der Unterschied in der Löslichkeit des gemischten und ungemischten Esters geringer ist.

Orthothioameisensäuretolyl-di-p-chlorphenylester, $H.C:[S.C_6H_4.CH_3][S.C_6H_4Cl]_2$.

Es schien interessant zu untersuchen, ob bei der Reduktion eines gemischten Orthothiokohlensäureesters der gemischte oder der ungemischte Orthothioameisensäureester entsteht. Zu der Untersuchung wurde der zuletzt beschriebene, beständigere gemischte Ester XV verwandt.

Etwa 1 g des Esters wurde mit Eisessig übergossen und mit einer Messerspitze Zinkstaub erhitzt. Während der Körper an sich in Eisessig selbst in der Hitze sehr schwer löslich ist, ging er unter der Reduktionswirkung des Zinkstaubs leicht in Lösung. Nachdem völlige Lösung der organischen Substanz eingetreten war und der Zink-

Digitized by Google

staub sich zusammengeballt hatte, wurde noch $^1/_2$ Minute weiter gekocht, dann filtriert, nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt durch Wasserzusatz ausgefällt und nach dem Erstarren aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Es wurden so kleine, weiße, glänzende Blätter erhalten, die nicht, wie der ungemischte Trichlorphenylester, bei 111—112°, sondern bei 96—97° schmolzen und sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht veränderten. Auch die Analyse bestätigte, daß hier der *gemischte* Orthothioameisensäureester von der obigen Formel vorlag.

0,1548 g gaben 0,3220 CO_2 und 0,0535 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{16}S_3Cl_2$	Gef.
C	56,7	56,7
H	3,8	3,9

Auch dieses Ergebnis bestätigt die geschilderten theoretischen Auffassungen. Man kann sich vorstellen, daß die reduktive Abspaltung je einer S.R-Gruppe zunächst einfach nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung vor sich geht, d. h. daß sich 3 Mol. gemischter Ester und 1 Mol. ungemischter Trichlorphenylester bilden. Die so erhaltenen Orthothioameisensäureester können nun aber nicht, wie oben das intermediäre Gemisch der Orthothio*kohlen*säureester, ihre —S.R-Gruppen weiterhin austauschen, denn sie sind nicht mehr dissoziationsfähig, weil bei ihnen die vierte Kohlenstoffvalenz durch das positive Wasserstoffatom abgesättigt ist. Und da nun der ungemischte Ester sich sehr in der Minderheit befindet, so bleibt er beim Krystallisieren in der Mutterlauge.

Für freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial bin ich wiederum der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. und den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning zu Höchst a. M. zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem Chem. Univ.-Laborat. (Naturw.-Mathem. Fakultät) zu Freiburg i. Br.

I. Über Bromierung des p-Toluchinolins und über p-Chinolinaldehyd;

von *Johann Howitz* und *J. Philipp.*

(Eingelaufen am 6. Dezember 1912.)

Vor längerer Zeit hat der eine[1]) von uns den o-Chinolinaldehyd durch Kochen des ω-Jod-o-toluchinolins mit Salpetersäure erhalten und ihn in Gemeinschaft mit W. Schwenk[2]) in seinen Eigenschaften untersucht. Es lag nun nahe, auch den noch unbekannten p-Chinolinaldehyd aus dem p-Tulochinolin auf analoge Weise zu gewinnen. Dazu war es zunächst nötig, in das Methyl des p-Toluchinolins Halogen einzuführen und das so entstandene Produkt durch Oxydation oder Verseifung in den Aldehyd zu verwandeln.

Während aus dem o-Methylchinolin nach den Angaben von Volger[3]), Wolf Müller[4]) und Lang[5]) durch Erhitzen seines Hydrobromidbibromids leicht und in guter Ausbeute ein Monobromderivat gebildet wird, welches das Bromatom in der Seitenkette enthält, sind die Versuche, welche Claus und O. Fischer[6]) vor Jahren mit dem p-Toluchinolin in gleichem Sinne angestellt haben, ergebnislos geblieben. Fischer gibt an, daß er beim Erhitzen des p-Toluchinolinhydrobromidbibromids stets schwarze harzige Massen erhalten habe, aus denen beim Zersetzen mit Alkali kein Bromderivat zu isolieren war.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1273 (1902).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1280 (1905).
[3]) Volger, Inaug. Dissert. Freiburg i. Br. 1896.
[4]) W. Müller, Inaug.-Dissert. Freiburg 1896.
[5]) W. Lang, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1898.
[6]) O. Fischer, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1896.

Digitized by Google

Er konnte nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewinnen.

Da uns dieses abweichende Verhalten sehr merkwürdig erschien, nahmen wir die Versuche wieder auf, und es ist uns gelungen, Bromderivate des p-Toluchinolins zu erhalten. Zwar ist es nicht möglich gewesen, ein Monobromprodukt darzustellen, doch erhielten wir ein Di- und ein Tribrom-p-toluchinolin. Ersteres enthält nach unseren Untersuchungen die beiden Bromatome in der Seitenkette und liefert durch Verseifung den *p-Chinolinaldehyd*, während in dem Tribromderivat zwei Bromatome in der Seitenkette sich befinden, das dritte aber in der β-Stellung des Pyridinringes steht. Aus ihm kann daher durch Einwirkung verseifender Agenzien der *β-Brom-p-chinolinaldehyd* gewonnen werden.

Um die Bromierung des p-Toluchinolins auszuführen, wurde zunächst nach den von Lang[1]) für das o-Toluchinolin gemachten Angaben das *p-Toluchinolinhydrobromidbibromid* hergestellt.

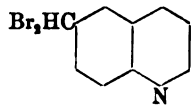
In eine Lösung von 100 g p-Toluchinolin in dem 2—3fachen Volumen Chloroform leitet man unter guter Kühlung mit Eis so lange trockne gasförmige Bromwasserstoffsäure ein, bis Sättigung eingetreten ist, was etwa $1\,^1/_2$ bis 2 Stunden in Anspruch nimmt. Dabei ist es zweckmäßig, die Flüssigkeit öfters umzuschütteln und das verdunstete Chloroform von Zeit zu Zeit wieder zu ersetzen. Wenn genügend Bromwasserstoff eingeleitet ist, was man daran erkennt, daß die Säure nicht mehr aufgenommen wird, sondern in großer Menge entweicht, so hat sich das gebildete bromwasserstoffsaure p-Toluchinolin größtenteils in Form eines gelblichweißen Krystallbreies ausgeschieden. Man läßt nun unter guter Kühlung aus einem Tropftrichter langsam 1 Mol. Brom (112 g) zufließen, wobei das Bromadditionsprodukt als rötlicher krystallinischer Niederschlag ausfällt. Nach mehrstündigem

[1]) W. Lang, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1898.

Digitized by Google

Stehen wird er abfiltriert, mit etwas Chloroform nachgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Das *p-Toluchinolinhydrobromid-bibromid* bildet ein lockeres, ziegelrotes Krystallpulver, das etwas nach Brom riecht und in verschlossenen Gefäßen monatelang unverändert aufbewahrt werden kann.

ω-Dibrom-p-toluchinolin (Chinobenzalbromid),



Um zu einem Brom-toluchinolin zu gelangen, wurde das erhaltene Produkt in Portionen von je 30—40 g in Erlenmeyerkolben mit flachem Boden im Ölbad allmählich auf 170—180° erhitzt. Bei 120—130° schmilzt die Masse, und am Entweichen von Bromwasserstoff erkennt man, daß eine Bromierung stattfindet. Während aber beim Erhitzen des o-Toluchinolinhydrobromid-bibromids unter den gleichen Umständen die geschmolzene Masse gegen Ende der Reaktion wieder fest wird, bleibt hier das Produkt zähflüssig, ohne zu erstarren. Die nach dem Erkalten auf dem Boden des Kolbens sich befindende dunkelrote glasige Masse löst sich in warmem Wasser unter Zusatz von wenig verdünnter Bromwasserstoffsäure fast vollständig auf. Beim Neutralisieren dieser Lösung mit Alkali unter Eiskühlung schied sich ein gelbliches Öl ab, das stark nach p-Toluchinolin roch und selbst durch tagelanges Stehen im Eisschrank nicht fest zu erhalten war. Auch ein Versuch, durch Destillation mit Wasserdampf eine Trennung des unveränderten Toluchinolins von dem etwa gebildeten Bromprodukt zu bewirken, hatte keinen Erfolg. Ebensowenig konnte mit Hilfe irgend eines Lösungsmittels eine feste Verbindung isoliert werden. Da aber eine Bromierung entschieden stattgefunden haben mußte, blieb nur die Annahme übrig, daß durch das vorhandene, nicht in Reaktion getretene p-Toluchinolin die Abscheidung des gebildeten Bromderivats in fester Form

Digitized by Google

verhindert wird. Es empfahl sich deshalb, mit größeren Mengen Brom zu arbeiten, um dadurch die Menge des gebildeten Brom-toluchinolins zu vermehren.

Wir haben bei einem zweiten Versuch das p-Toluchinolinhydrobromid-bibromid zunächst $1^1/_2$ bis 2 Stunden im Ölbad auf 170—180° erhitzt, dann auf 140° abkühlen lassen und nun nochmals 1 Mol. Brom mittelst eines Tropftrichters langsam hinzugegeben. Dabei machte sich eine sehr starke Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar. Nachdem alles Brom zugefügt war, erhitzten wir nochmals $1^1/_2$—2 Stunden auf 170—180°. Das so erhaltene Reaktionsprodukt bildet eine dunkelrote glasige Masse, die sich in heißem Wasser zum großen Teile löst. Der verbleibende unlösliche Rückstand ist grau bis braun gefärbt und mehr oder weniger verharzt.

Versetzt man die wäßrige Lösung allmählich unter Eiskühlung mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion, so erhält man zunächst eine milchige Fällung, die sich bald zu einer schweren butterweichen Masse am Boden des Gefäßes absetzt, die mehrmals mit Wasser dekantiert und dann sofort in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten der meist schwach rot gefärbten Lösung scheidet sich das *ω-Dibrom-p-toluchinolin* in Form von rosa gefärbten Kryställchen aus. Durch vorsichtigen Wasserzusatz zum Filtrat kann die Abscheidung noch wesentlich vermehrt werden.

Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet das Produkt rein weiße Nädelchen, die bei 159—160° schmelzen.

I. 0,1264 g gaben (nach Carius) 0,1571 AgBr.
II. 0,1394 g „ 0,1741 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{10}H_7NBr_2$	I	II
Br	53,12	52,89	53,14

Die zweite Brombestimmung wurde durch Verseifen mit Kali und Fällen des Broms ausgeführt. Sie ergibt zweifellos, daß beide Bromatome in der Seitenkette sich befinden.

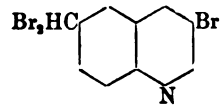
Digitized by Google

Das *Platindoppelsalz des ω-Dibrom-p-toluchinolins* bildet sich leicht beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid. Kleine, orangefarbene Kryställchen, die wasserfrei sind und bei 235° schmelzen.

0,2028 g gaben 0,0392 Pt.

Ber. für $(C_{10}H_7NBr_2.HCl)_2.PtCl_4$		Gef.
Pt	19,27	19,33

Tribrom-p-toluchinolin, (β-Brom-p-chinobenzalbromid),



Beim Lösen der durch Erhitzen des p-Toluchinolinhydrobromid-dibromids erhaltenen Reaktionsmasse in Wasser bleibt ein Rückstand, aus dem sich ein Tribromderivat isolieren läßt. Man nimmt den verharzten Rückstand in einem Gemisch gleicher Volumina konz. Schwefelsäure und Wasser in der Wärme auf und gießt in viel Eiswasser. Dadurch scheidet sich die Verbindung als grau gefärbtes krystallinisches Pulver ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle erhält man gelblichweiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 141°.

0,1301 g gaben 0,1923 AgBr, nach Carius.

	Ber. für $C_{10}H_6NBr_3$	Gef.
Br	63,16	62,90

Beim Kochen mit überschüssigem reinem alkoholischem Kali werden dem Tribrom-p-toluchinolin nur zwei Bromatome entzogen, wodurch bewiesen ist, daß nur zwei Bromatome in der Seitenkette sich befinden.

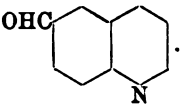
0,1529 g gaben 0,1509 AgBr, durch Fällen mit $AgNO_3$.

	Ber. für $C_{10}H_6NBr_3$	Gef.
2 Br	42,11	42,00

Durch Oxydation dieser Verbindung oder des daraus entstandenen Aldehyds mit $KMnO_4$ erhält man, wie weiter unten beschrieben wird, die *β-Brom-α,β-pyridindicarbon-*

Digitized by Google

säure, wodurch auch die Stellung des dritten Bromatoms bestimmt ist.

p-Chinolinaldehyd, 

Eine wäßrig-alkoholische Lösung von ω-Dibrom-p-toluchinolin zeigt nach längerem Erwärmen saure Reaktion und scheidet beim Abkühlen keine Krystalle mehr ab. Es hat demnach bereits eine Verseifung zum Aldehyd stattgefunden. Am besten kocht man die Bromverbindung mit nicht zuviel Wasser am Rückflußkühler so lange, bis alles gelöst ist, was etwa 10—15 Minuten dauert. Die, wenn nötig, filtrierte Flüssigkeit wird nun in der Kälte mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, wodurch der Aldehyd zuerst als milchige Trübung ausfällt, die sich aber rasch zu feinen weißen Nadeln zusammensetzt. Die wäßrige Mutterlauge wird zur Gewinnung weiterer Mengen ausgeäthert. Der *p-Chinolinaldehyd* bildet, aus warmem Wasser umkrystallisiert, feine weiße, oft sehr lange silberglänzende Nadeln, die 1 Mol. H_2O enthalten und bei 55° schmelzen. Beim Liegen im Vakuumexsiccator verwittern die Krystalle, indem sie Wasser verlieren. Der wasserfreie Aldehyd schmilzt bei 75—76°. Eine genaue Bestimmung des Krystallwassers ist schwer auszuführen, da beim längeren Erhitzen auf 100° der Aldehyd schon etwas sublimiert und andererseits beim Liegen an der Luft, selbst im Vakuum, das Wasser nicht vollständig abgegeben wird.

0,1685 g gaben 0,0184 H_2O beim Erhitzen auf 90—100°.
0,1334 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_7NO + H_2O$		Gef.
H_2O	10,29	11,10
N	8,00	8,09

0,2372 g, bei 100° getrocknet, gaben 18,2 ccm Stickgas bei 11° und 740 mm Druck.
0,0888 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2479 CO_2 u. 0,0401 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_7NO$	Gef.
C	76,43	76,14
H	4,46	5,01
N	8,90	8,91

Das *Platindoppelsalz des p-Chinolinaldehyds*, $(C_9H_6N\text{-}CHO.HCl)_2PtCl_4$, wird auf die übliche Weise durch Fällen der salzsauren Lösung des Aldehyds mit Platinchlorid erhalten. Kleine, rötlich gelbe Nadeln, ohne Krystallwasser, Schmelzp. 244°.

0,1998 g gaben 0,0536 Pt.

	Ber. für $(C_{10}H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$	Gef.
Pt	26,93	26,83

Der p-Chinolinaldehyd gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem Benzaldehyd; er reduziert ammoniakalische Silberlösung zum Silberspiegel, verbindet sich mit Natriumbisulfit usw. Er läßt sich sehr leicht zu der entsprechenden Carbonsäure oxydieren und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem isomeren o-Chinolinaldehyd, der gegen Oxydationsmittel, besonders gegen Salpetersäure, sehr beständig ist.

Am besten gelingt die Oxydation des p-Chinolinaldehyds zur *p-Chinolincarbonsäure* mittelst Chromsäureanhydrids in verdünnter, schwefelsaurer Lösung in der Wärme. Nachdem mit Ätzbaryt neutralisiert ist, wird vom entstandenen anorganischen Niederschlag abfiltriert und die Lösung des Bariumsalzes etwas eingedampft. Durch die genau nötige Menge Schwefelsäure wird das Barium ausgefällt und die Säure durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht. Feine, weiße, glänzende Nadeln, die den in der Literatur[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 291—292° besitzen.

Azin des p-Chinolinaldehyds,

$C_9H_6N.CH{=}N{-}N{=}CH.NC_9H_6$.

Man löst den Aldehyd in wenig Alkohol und etwas Wasser, setzt die berechnete Menge Hydrazinsulfat, in

[1]) Schlosser, Skraup, Monatsh. 2, 256 (1881).

Digitized by Google

Wasser gelöst, hinzu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Es bildet sich bald ein dicker, voluminöser, gelber Niederschlag, der durch Zusatz von Natriumacetat noch vermehrt werden kann. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird er aus kochendem Alkohol, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisiert. Gelbe, glänzende Nadeln, Schmelzp. 261°.

0,1048 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 21° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_4$	Gef.
N	18,06	18,03

Semicarbazon des p-Chinolinaldehyds,

$C_9H_6N.CH:N—NHCONH_2$.

Es wird leicht erhalten, wenn man molekulare Mengen von Aldehyd und salzsaurem Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit überschüssigem Natriumacetat versetzt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet die Verbindung kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln, Schmelzp. 239°.

0,0703 g gaben 16,0 ccm Stickgas bei 16° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{10}N_4O$	Gef.
N	26,21	26,22

Oxim des p-Chinolinaldehyds, $C_9H_6N.CH=NOH$.

Eine wäßrig-alkoholische Lösung des Aldehyds wird mit der nötigen Menge Hydroxylaminchlorhydrat 15 bis 20 Minuten auf dem Dampfbade am Rückflußkühler erwärmt. Durch Zusatz von Soda fällt aus der erkalteten Flüssigkeit das gebildete Oxim als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Gelblichweiße Nädelchen aus Alkohol, Schmelzp. 191°. Wasserfrei.

0,1177 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 20° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_8N_2O$	Gef.
N	16,21	16,09

Digitized by Google

Phenylhydrazon des p-Chinolinaldehyds,

$C_9H_6N.CH{=}N.NHC_6H_5$.

Der Aldehyd wird in möglichst wenig Eisessig in der Wärme gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. Man erwärmt $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade und setzt langsam Wasser zu, worauf sich beim Erkalten gelbe Krystalle des Phenylhydrazons ausscheiden. Aus Alkohol erhält man gelbrote Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 185° schmelzen.

0,1713 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0111 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3 + H_2O$	Gef.
H_2O	6,79	6,48

0,1044 g, bei 110° getrocknet, gaben 15,6 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$	Gef.
N	17,00	16,93

Anil des p-Chinolinaldehyds, $C_9H_6N.CH{=}NC_6H_5$.

Man versetzt eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit der berechneten Menge salzsauren Anilins und erwärmt wenige Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von Natriumacetat das Anil ausgefällt. Es scheidet sich zuerst milchig aus, erstarrt aber nach mehrstündigem Stehen zu Krystallen. Aus wäßrigem Alkohol erhält man es in silberglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 99°.

0,1694 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei 23° und 725 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2$	Gef.
N	12,07	11,87

o-Toluil des p-Chinolinaldehyds, $C_9H_6N.CH{=}N.C_6H_4CH_3$.

Diese Verbindung wird auf ganz analoge Weise wie das Anilid erhalten. Kleine, silberglänzende Krystalle aus wäßrigem Alkohol, Schmelzp. 97°.

0,1301 g gaben 13,3 ccm Stickgas bei 20° uud 730 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2$	Gef.
N	11,38	11,22

Digitized by Google

Durch Kondensation von p-Chinolinaldehyd mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink entsteht ähnlich, wie es Howitz und Schwenk[1]) beim o-Chinolinaldehyd ausgeführt haben, eine Leukobase, nämlich das

Tetramethyldiamidodiphenyl-p-chinolylmethan,

$$C_9H_6N.HC\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Man erwärmt gleiche Gewichtsteile Chinolinaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink längere Zeit auf dem Wasserbade, wobei die Masse bald fest wird. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen pulverisiert man die Reaktionsmasse und treibt mit Wasserdampf das unveränderte Dimethylanilin über. Die als lockeres, hellbraunes Pulver zurückbleibende Leukobase wird abfiltriert und gut ausgewaschen. Aus wäßrigem Alkohol krystallisiert sie in fast farblosen, kleinen Nadeln, die bei 160° schmelzen.

0,1524 g gaben 0,4590 CO_2 und 0,1032 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{27}N_3$	Gef.
C	81,89	82,14
H	7,09	7,52

Die Leukobase läßt sich nach der gewöhnlichen Methode mittelst Bleisuperoxyd zu einem grünen Farbstoff oxydieren. Nachdem das Blei aus der Lösung durch Glaubersalz ausgefällt ist, läßt sich der Farbstoff auf Zusatz von Chlorzink durch konz. Kochsalzlösung abscheiden. Aus Alkohol krystallisiert er in feinen, grünen Nadeln.

Jodmethylat des p-Chinolinaldehyds, $C_9H_6.CHO.N.CH_3J$.

Während nach den Untersuchungen von Howitz und Schwenk[2]) o-Chinolinaldehyd sich unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht mit Jodmethyl verbindet,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1283 (1905).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1281 (1905).

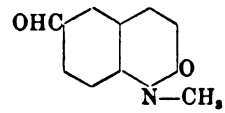
Digitized by Google

erfolgt die Anlagerung von Jodmethyl an den p-Chinolinaldehyd ziemlich leicht, sogar schon in der Kälte. Am besten erhält man das Produkt, wenn man den Aldehyd mit einem kleinen Überschuß an Jodmethyl im Bombenrohr eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Das entstandene Rohprodukt schüttelt man nach dem Erkalten mehrmals mit Äther aus, um unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen. In Wasser ist das Jodmethylat außerordentlich leicht löslich, weshalb man es aus Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Kryställchen, die wasserfrei sind und bei 218° schmelzen.

0,2008 g gaben 0,1570 AgJ, durch Fällen mit $AgNO_3$.

	Ber. für $C_{11}H_{10}NOJ$	Gef.
J	42,47	42,25

N-Methylchinolon-p-aldehyd,

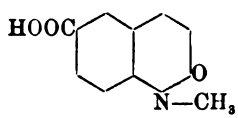


Das Jodmethylat des p-Chinolinaldehyds konnte nach der von Decker[1]) angegebenen Methode in das entsprechende Chinolon übergeführt werden. Gießt man die wäßrige Lösung des Jodmethylats langsam in eine kalt gehaltene alkalische Ferricyankaliumlösung, so scheidet sich schon nach wenigen Minuten ein weißer, fein krystallinischer Niederschlag aus. Er wird abfiltriert, gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, weiße Nadeln, die bei 164° schmelzen.

0,1560 g gaben 0,4028 CO_2 und 0,0736 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_2$	Gef.
C	70,59	70,51
H	4,81	3,25

N-Methylchinolon-p-carbonsäure,



Wird der entstandene Niederschlag des Chinolon-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **45**, 162 (1892).

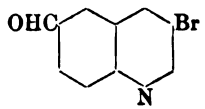
Digitized by Google

aldehyds nicht gleich abfiltriert, sondern längere Zeit mit der alkalischen, überschüssigen Ferricyankaliumlösung stehen gelassen, so löst er sich, indem durch weitere Oxydation die Chinoloncarbonsäure sich bildet. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der Flüssigkeit wird die Säure, durch etwas Berlinerblau verunreinigt, abgeschieden und durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser in seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 300° noch nicht schmelzen. Die so erhaltene N-Methylchinolon-p-carbonsäure ist zweifellos identisch mit der früher von Lubberger[1]) aus dem Jodmethylat der Chinolin-p-carbonsäure dargestellten Verbindung.

0,1362 g gaben 0,3252 CO_2 und 0,0578 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_3$	Gef.
C	65,17	65,12
H	4,44	4,71

β-Brom-p-chinolinaldehyd,



Dieser Stoff wird aus dem oben beschriebenen Tribrom-p-toluchinolin durch Verseifung erhalten. Während aber in dem ω-Dibrom-p-toluchinolin die beiden Bromatome sehr beweglich sind und schon durch Kochen mit Wasser herausgenommen werden können, sind sie merkwürdigerweise in dem β-Brom-ω-dibrom-p-toluchinolin viel fester gebunden. Die Umwandlung des Tribromderivates in den Aldehyd bietet deshalb einige Schwierigkeiten. Am besten hat sich das folgende Verfahren bewährt. Man erhitzt das Tribrom-p-toluchinolin in Mengen von je 2 g mit wenig Wasser und einem Überschuß von Kaliumcarbonat 1—$1^1/_2$ Stunden im Bombenrohr auf 115 bis 120°. Nach dem Erkalten zieht man die Reaktionsmasse wiederholt mit Äther aus, wobei der gebildete Aldehyd in Lösung geht. Der nach dem Verjagen des Äthers bleibende Rückstand wird aus heißem Alkohol

[1]) Lubberger, Inaug.-Dissert. Freiburg 1896.

Digitized by Google

unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert. Lange, weiße Nadeln, die sich beim Trocknen zu einem Filz zusammenpressen, Schmelzp. 139°.

0,1136 g gaben 0,2108 CO_2 und 0,0290 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_6NOBr$	Gef.
C	50,84	50,61
H	2,54	2,83

Um bestimmt festzustellen, daß im Brom-p-chinolinaldehyd das Bromatom die β-Stellung einnimmt, wurde er mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung oxydiert. 2 g Brom-p-chinolinaldehyd wurden in viel Wasser in der Hitze gelöst, etwas Natronlauge zugegeben, und unter Erwärmen auf dem Dampfbade so lange gepulvertes $KMnO_4$ eingetragen, als noch Entfärbung eintrat. Der Oxydationsprozeß dauerte mehrere Stunden. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierte, fast farblose Lösung wurde auf die Hälfte eingedampft und mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisiert. Durch Zusatz von Bleinitrat konnte die Chinolincarbonsäure als weißes, krystallinisches Bleisalz ausgefällt werden. Ein Überschuß von Bleinitrat ist dabei zu vermeiden. Das Salz wird mehrmals mit Wasser dekantiert, dann abfiltriert, gut ausgewaschen und, in heißem Wasser suspendiert, unter Umrühren durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrat vom Schwefelblei scheiden sich bei genügender Konzentration die gelblichweißen Kryställchen der β-Brompyridin-α,β-dicarbonsäure ab. Sie schmelzen, wie von Claus[1]) angegeben, bei 160—165° unter starker CO_2-Entwicklung. Durch Sublimation erhält man daraus die ebenfalls von Claus[2]) beschriebene β-Bromnicotinsäure vom Schmelzp. 183°.

Somit steht im Brom-p-chinolinaldehyd das Bromatom in der β-Stellung des Pyridinrings, wodurch auch die Konstitution des Tribrom-p-toluchinolins festgelegt ist.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2763 (1886).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2768 (1886).

Digitized by Google

Azin des β-Brom-p-chinolinaldehyds,

$C_9H_5BrN.CH:N.N:CH.NBrC_9H_5$.

Bildet sich leicht beim Erwärmen einer wäßrig-alkoholischen Lösung des Aldehyds mit der nötigen Menge schwefelsauren Hydrazins. Gelbe Flocken; aus heißem Nitrobenzol krystallisiert, hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 194°.

0,1192 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 23° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{12}N_4Br_2$	Gef.
N	11,96	11,83

Oxim des β-Brom-p-chinolinaldehyds, $C_9H_5BrN.CH=NOH$.

Man erwärmt molekulare Mengen von Bromaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in verdünnter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Durch Zusatz von Sodalösung wird das Oxim abgeschieden. Kleine, undeutliche, farblose Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 217°.

0,1138 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 21° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_7OBrN_2$	Gef.
N	11,16	10,95

Phenylhydrazon des β-Brom-p-chinolinaldehyds,

$C_9H_5BrN.CH:N.NHC_6H_5$.

Der Aldehyd wird in wenig Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich auf Zusatz von Wasser das entstandene Phenylhydrazon krystallinisch aus. Gelbe, glänzende Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 195°.

0,1388 g gaben 16,6 ccm Stickgas bei 23° und 736 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}BrN_3$	Gef.
N	12,88	13,05

Anil des β-Brom-p-chinolinaldehyds.

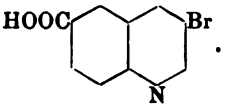
Es wird auf ganz analoge Weise erhalten, wie beim p-Chinolinaldehyd angegeben. Es fällt zuerst ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Kleine, gelbliche Nadeln aus wäßrigem Alkohol, Schmelzp. 124°.

Digitized by Google

0,1293 g gaben 10,8 ccm Stickgas bei 21° und 740 mm Druck.

	Ber für $C_{16}H_{11}BrN_2$	Gef.
N	9,00	9,26

β-Brom-p-chinolincarbonsäure,



Die Oxydation des β-Bromaldehyds zu der entsprechenden Carbonsäure wurde wieder in der üblichen Weise mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Nach beendeter Oxydation werden Schwefelsäure, überschüssige Chromsäure und das entstandene Chromoxyd in der Wärme mit Bariumhydroxyd ausgefällt. Die von dem Niederschlag abfiltrierte Lösung enthält das Barytsalz der gebildeten Säure, die sich auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure in weißen Flocken ausscheidet. In Wasser, selbst in kochendem, ist sie sehr wenig löslich, leicht dagegen in heißem Alkohol, aus dem sie beim Erkalten in langen, weißen, seidenglänzenden Nadeln erhalten wird, die sich beim Trocknen zu einem Filz zusammenpressen. Schmelzp. 245°.

0,1267 g gaben 0,2212 CO_2 und 0,0315 H_2O.
0,1176 g „ 0,0882 $\bar{A}gBr$, nach Carius.

	Ber. für $C_{10}H_6O_2BrN$	Gef.
C	47,61	47,61
H	2,42	2,76
Br	31,74	31,91

Bariumsalz, $(C_9H_5BrN.COO)_2Ba$. Man löst die Säure in der Wärme in überschüssigem, reinem Barythydrat, leitet in die siedende Lösung CO_2 bis zur neutralen Reaktion ein und filtriert. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich das Bariumsalz der β-Brom-p-chinolincarbonsäure in kleinen, weißen Nadeln ab, die kein Krystallwasser enthalten.

0,1434 g gaben 0,0522 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{10}N_2O_4Br_2Ba$	Gef.
Ba	21,43	21,40

Digitized by Google

II. Über o-Chinolylketone und ihre Derivate;

von *Joh. Howitz* und *O. Köpke.*

Als wir im Jahre 1906 die vorliegenden Untersuchungen ausführten, waren Ketone, die sich vom Chinolin ableiten, überhaupt noch nicht bekannt. Die später dargestellten Chinolylketone enthalten sämtlich die Ketogruppe im Pyridinring.

P. Remfry und H. Decker[1]) erhielten im Jahre 1908 durch Einwirkung von Cinchoninsäureester auf Phenylmagnesiumbromid nach Grignard ein γ-Chinolylphenylketon. Später gelang es E. Besthorn[2]), das α-Chinolylphenylketon aus Chinaldinsäurechlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid nach der Friedel-Craftsschen Synthese darzustellen, und in neuester Zeit haben P. Rabe[3]) das γ-Chinolylbenzylketon aus Cinchoninsäureester und Benzylmagnesiumchlorid und A. Kaufmann, H. Peyer und M. Kunkel[4]) γ-Chinolylphenyl- bzw. -methylketon aus Cinchoninsäurenitril und Organomagnesiumverbindungen nach Grignard gewonnen.

Wir hatten die Absicht, o-Chinolylketone mit Hilfe der Grignardschen Synthese darzustellen. Da aber Bromchinoline, wie die Arbeiten von F. u. L. Sachs[5]) ergeben haben, mit Magnesium in ätherischer Lösung nicht in Reaktion gebracht werden können, war es nicht möglich, auf diesem Wege zum Ziel zu gelangen. Wir versuchten nun, das ω-Brom-o-toluchinolin, in dem das Halogen im Methyl sich befindet, so daß es eine große Beweglichkeit besitzt, mit Magnesium in bekannter Weise in Reaktion zu bringen, doch konnten wir trotz der verschiedensten Versuchsbedingungen kein positives Resultat erzielen.

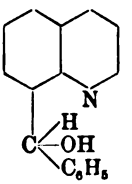
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1008 (1908).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2002 (1908).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2163 (1912).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3090 (1912).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3089 (1904).

Digitized by Google

Dagegen ließ sich der von dem einen von uns dargestellte und beschriebene[1]) o-Chinolinaldehyd, der große Ähnlichkeit mit dem Benzaldehyd zeigt, mit Organomagnesiumverbindungen in Reaktion bringen unter Bildung von o-Chinolylcarbinolen in guten Ausbeuten.

Der notwendige o-Chinolinaldehyd wurde zunächst nach Howitz[1]) durch Kochen des ω-Jod-o-toluchinolins mit mäßig konz. Salpetersäure dargestellt. Obgleich nach dieser Methode ein sehr reines Produkt erhalten wird, sind wir doch davon abgekommen, weil sie etwas umständlich und kostspielig ist. Auch greift das Jod-o-toluchinolin die Haut stark an, weshalb das Arbeiten mit dieser Substanz sehr unangenehm ist. Wir stellten daher später den o-Chinolinaldehyd nach Howitz und Schwenk[2]) dar, indem wir das seinerzeit von W. Lang[3]) durch Verseifung des ω-Brom-o-toluchinolins mit alkoholischem Kali erhaltene Produkt mit Salpetersäure zum o-Chinolinaldehyd oxydierten. Wir wollen hier gleich erwähnen, daß diese von Lang als Alkohol beschriebene Verbindung nach den Untersuchungen von Nöther[4]) nicht das Chinolylcarbinol, sondern dessen Äthyläther ist. Genauere Mitteilungen darüber sollen bald folgen. Der nach der letzten Methode gewonnene rohe Aldehyd wird am besten durch Auflösen in Salzsäure und Kochen der Lösung mit Tierkohle bis zur Entfärbung gereinigt. Durch Neutralisation mit Natronlauge erhält man ein fast weißes, sehr reines Produkt.

Phenyl-o-chinolylcarbinol,



15,7 g reines, trocknes Brombenzol in 50 ccm ab-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1273 (1902).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1289 (1905).
[3]) W. Lang, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1898.
[4]) Paul Nöther, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1910.

Digitized by Google

solutem Äther werden mit 2,4 g Magnesiumspänen unter Zusatz von etwas Jod in der bekannten Weise in Reaktion gebracht. Die erhaltene Phenyl-magnesiumbromidlösung läßt man dann langsam in eine absolut ätherische Lösung von 15,7 g o-Chinolinaldehyd unter guter Eiskühlung eintropfen. Es fällt sofort ein dicker, rötlich weißer Niederschlag aus, dessen Menge bei längerem Stehen noch zunimmt. Das Reaktionsgemisch wird hierauf mit Eiswasser geschüttelt und dann mit einer Mischung von 50 ccm Salzsäure mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Dadurch wird das gewonnene Additionsprodukt zerlegt und das entstandene Phenyl-o-chinolylcarbinol als salzsaures Salz in Lösung gebracht. Die ätherische Schicht, die eine geringe Menge eines Nebenproduktes gelöst enthält, wird abgehoben und die wäßrige Lösung zur Abscheidung des freien Phenyl-o-chinolylcarbinols mit verdünntem Ammoniak bis zur alkalischen Lösung versetzt. Zweckmäßig ist es, vorher etwas Chlorammonium zuzugeben, um sicher die Ausfällung des Magnesiumhydroxyds zu verhindern. Das Carbinol scheidet sich zunächst ölig ab und wird durch Ausschütteln mit Äther von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich bei längerem Stehen ein weißer, fein krystallinischer Niederschlag ab, den wir nicht näher untersuchten und der vielleicht Diphenyl-o-chinolylcarbinol darstellt. Wird nach dem Abfiltrieren von diesem Nebenprodukt der Äther verdunstet, so bleibt das Phenyl-o-chinolylcarbinol in fast farblosen tafelförmigen Krystallen zurück.

Es ist in Alkohol, Äther, Methylalkohol, Benzol usw. sehr leicht löslich, schwer dagegen in Ligroin. Am besten wird es aus einem Gemisch von Ligroin und wenig Benzol umkrystallisiert. Schöne, große, farblose Tafeln, Schmelzp. 104°. Ausbeute etwa 60 Proz. der Theorie.

0,1961 g gaben 0,5852 CO_2 und 0,1004 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{13}NO$.	Gef.
C	81,65	81,38
H	5,57	5,72

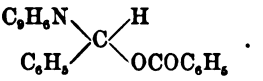
Digitized by Google

Platindoppelsalz, $(C_9H_6N.CHOH.C_6H_5.HCl)_2.PtCl_4$. Es entsteht beim Versetzen der salzsauren Lösung des Carbinols mit Platinchlorid. Der zuerst flockig ausfallende Niederschlag wird rasch krystallinisch. Kleine orangefarbene Kryställchen, die wasserfrei sind und bei 198° unter Zersetzung schmelzen.

0,2465 g gaben 0,0545 Pt.

	Ber. für $C_{32}H_{26}N_2O_2.PtCl_6$	Gef.
Pt	22,14	22,11

Benzoesäureester des Phenyl-o-chinolylcarbinols,



Um das Phenyl-o-chinolylcarbinol als Alkohol zu kennzeichnen, wurde es nach der Methode von Schotten-Baumann benzoyliert. Das Carbinol wird mit wenig Wasser übergossen und mit einem geringen Überschuß von Benzoylchlorid versetzt. Man fügt dann starke Natronlauge hinzu und erwärmt gelinde, bis alles Benzoylchlorid zersetzt ist. An dem Auftreten eines angenehmeren esterartigen Geruches ist die Bildung der Benzoylverbindung zu erkennen. Nach dem Erkalten entzieht man der Reaktionsmasse das ölartige Produkt durch Ausschütteln mit Äther, der beim Verdunsten einen dickflüssigen Rückstand hinterläßt, welcher bei längerem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrt. Man preßt auf Ton von den öligen Beimengungen ab und krystallisiert dann aus Methylalkohol um. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 146°.

0,1664 g gaben 0,4955 CO_2 und 0,0786 H_2O.
0,1630 g „ 6,6 ccm Stickgas bei 18° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{17}NO_2$	Gef.
C	81,37	81,21
H	5,05	5,28
N	4,14	4,48

Digitized by Google

Phenyl-o-chinolylketon, $C_9H_6N—CO—C_6H_5$.

Die Oxydation des Carbinols zum Keton gelingt sehr leicht mittelst Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung. Die Lösung des Carbinols wird auf dem Wasserbade erwärmt und mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig versetzt. Die gelbe Farbe geht dabei rasch in die grüne des Chromoxyds über. Man fährt mit dem Zusatz des Oxydationsmittels so lange fort, bis auch nach längerer Zeit bei gelindem Sieden die Flüssigkeit noch schwach gelbrot gefärbt bleibt, dann verdünnt man mit Wasser etwa auf das doppelte Volumen und fügt so lange verdünnte Natronlauge hinzu, bis das zuerst ausgefallene Chromhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist. Das ölig ausgeschiedene Keton wird hierauf durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther gewonnen. Es bleibt beim langsamen Verdunsten des Äthers in schönen, würfelförmigen Krystallen zurück, die fast weiß sind, wenn die Oxydation vollständig verlaufen war.

Das *Phenyl-o-chinolylketon* löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Benzol usw. sehr leicht, schwer in Ligroin. Aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert, bildet es farblose, große Tafeln. Schmelzp. 94°.

0,1578 g gaben 0,4770 CO_2 und 0,0695 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{11}NO$	Gef.
C	82,36	82,44
H	4,75	4,93

Platindoppelsalz des Phenyl-o-chinolylketons, $(C_{16}H_{11}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbliche, in Wasser und Alkohol fast unlösliche Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 213°.

0,2533 g gaben 0,0563 Pt.

	Ber. für $C_{32}H_{24}N_2O_2Cl_6Pt$	Gef.
Pt	22,24	22,22

Oxim des Phenyl-o-chinolylketons.

Die Verbindung beansprucht deshalb einiges Interesse, weil sie in zwei stereoisomeren Formen auftreten mußte.

Digitized by Google

I $C_9H_6N.C(=N-OH).C_6H_5$ II $C_9H_6N.C(=N-OH).C_6H_5$.

In der Tat konnten wir auch diese beiden Verbindungen erhalten.

Zur Darstellung des Oxims löst man das Keton in dem zehnfachen Gewicht gewöhnlichen Alkohols und versetzt mit der berechneten Menge salzsaueren Hydroxylamins und der dazu nötigen Menge Ätzkali. Nachdem man das Gemisch $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht hat, gießt man in viel Wasser, wobei zunächst eine ölige Trübung sich bildet, die aber bald krystallinisch erstarrt. Der entstandene Niederschlag wird nach einigem Stehen abfiltriert. Aus dem Filtrat kann durch Zusatz von verdünnter Essigsäure noch eine weitere Menge des Oxims gewonnen werden. Das Rohprodukt schmilzt ungefähr bei 115°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt der Krystalle auf 121°. Werden diese nun noch einmal in Alkohol gelöst und wird diese Lösung längere Zeit erwärmt, so erhält man beim Abkühlen Krystalle, die bei 165° schmelzen. Sicher erreicht man die Umwandlung in die höher schmelzende Form, wenn man das Oxim vom Schmelzp. 121° kurze Zeit auf 120° erhitzt und es dann aus Alkohol umkrystallisiert. Es war denkbar, daß sich die beiden verschieden schmelzenden Oximformen nur durch einen verschiedenen Krystallwassergehalt unterschieden, doch haben die Bestimmungen ergeben, daß beide 1 Mol. Wasser enthalten.

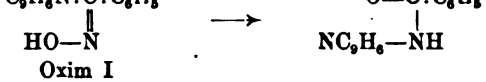
I. 0,2296 g gaben 0,0161 H_2O (Schmelzp. 121°).
II. 0,2907 g „ 0,0208 H_2O („ 165°).
0,1655 g „ 15,1 Stickgas bei 12° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}ON_2 + H_2O$	Gef. I	Gef. II
H_2O	6,76	7,01	7,15
N	10,55	10,58	

Um die Konstitution der beiden Oximformen zu er-

Digitized by Google

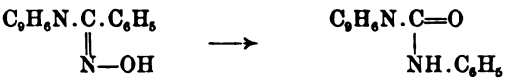
mitteln, wurden sie der Beckmannschen Umlagerung unterworfen. Hierbei entstand aus dem Oxim I (Schmelzpunkt 121°) das *Benzoyl-o-amidochinolin* und aus diesem durch hydrolytische Spaltung Benzoesäure und *o-Amidochinolin*. Der Verlauf der Umlagerung mußte also folgender sein:



Oxim I

$$C_9H_6N.NH{-}COC_6H_5 + H_2O = C_9H_6N.NH_2 + C_6H_5COOH,$$

und dem Oxim vom Schmelzp. 121° kommt die oben gegebene Formel zu, es wäre als anti-Phenyl-o-chinolylketoxim zu bezeichnen. Das Oxim II (Schmelzp. 165°) lieferte beim Umlagern das Anilid der o-Chinolincarbonsäure, das durch Hydrolyse in *o-Chinolincarbonsäure* und Anilin gespalten wurde,



Oxim II

es wäre als syn-Phenyl-o-chinolylketon zu betrachten.

Die Beckmannschen Umlagerungen der beiden isomeren Oxime wurden im wesentlichen nach den von A. W. Smith[1]) und Hantzsch[2]) gegebenen Vorschriften ausgeführt. Das Oxim I vom Schmelzp. 121° wurde in absolutem Äther gelöst und dazu unter guter Kühlung etwa die $1^1/_2$ fache Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid gegeben. Das gebildete Imidchlorid fiel dabei als dicker, flockiger Niederschlag aus, der nach einigem Stehen durch Hinzufügen von Eiswasser zersetzt wurde. Die vom überstehenden Äther getrennte Flüssigkeit versetzten wir mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, wodurch das gebildete Umlagerungsprodukt in öliger Form ausfiel, das durch Ausschütteln mit Äther gewonnen wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 4025 (1891).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 52 (1891).

Digitized by Google

ein öliger Rückstand, der aber bald krystallinisch erstarrte. Ein kleiner Teil dieses Produkts wurde nach dem Abpressen auf einem Tonteller aus Alkohol fraktioniert umkrystallisiert. Die zuerst in geringer Menge sich ausscheidenden großen, etwas gefärbten Krystalle schmolzen ungefähr bei 115° und bestanden, wie wir feststellen konnten, aus unverändertem Oxim. Aus der alkoholischen Mutterlauge schieden sich bei weiterer Konzentration unter Zusatz von etwas Wasser kleine, weiße Nädelchen aus, die etwa bei 93° schmolzen und sich als *Benzoyl-o-amidochinolin* erwiesen.

0,1908 g gaben 0,5388 CO_2 und 0,0870 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O$	Gef.
C	77,36	77,01
H	4,87	5,10

Da diese Verbindung damals noch nicht bekannt war, stellten wir sie aus o-Amidochinolin nach der Schotten-Baumannschen Methode her. Wir erhielten aus Alkohol ebenfalls kleine, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 93°, doch verändern kleine Verunreinigungen den Schmelzpunkt sehr stark.

Die Hauptmenge des Umlagerungsprodukts wurde mit konz. Salzsäure im Bombenrohr 2 Stunden lang bei 160° gespalten. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt und die entstandene Benzoesäure mit Äther ausgeschüttelt. Blättchen von aromatischem Geruch, Schmelzpunkt nach dem Sublimieren 121°.

Die salzsaure Lösung, welche die basischen Verseifungsprodukte enthielt, wurde mit Natronlauge neutralisiert und dann ebenfalls mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug zeigte die für o-Amidochinolin charakteristische Fluorescenz und hinterließ beim Verdunsten einen braunen, krystallinischen Rückstand. Durch Überführung in die von Claus und Setzer[1]) dargestellte Acetylverbindung vom Schmelzp. 103° wurde das o-Amidochinolin als solches identifiziert.

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **53**, 404 (1896).

Digitized by Google

Die Beckmannsche Umlagerung des Oxims II (Schmelzp. 165°) wurde analog ausgeführt wie beim Oxim I. Leider ist es uns nicht gelungen, das o-Chinolincarbonsäureanilid in reinem Zustand zu isolieren; ebensowenig konnten wir aus den durch hydrolytische Spaltung aus letzterem erhaltenen Komponenten die o-Chinolincarbonsäure gewinnen, dagegen haben wir in den Spaltungsprodukten mit Sicherheit das Vorhandensein von Anilin durch die Chlorkalkprobe nachweisen können.

Phenylhydrazon. Man versetzt die Lösung des Ketons in Eisessig mit der nötigen Menge Phenylhydrazin in wenig Eisessig, erwärmt nun ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade und setzt dann Wasser hinzu bis zur kaum merklichen Trübung. Nach einiger Zeit erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei von rötlichen Nadeln, die nach dem Absaugen und Auswaschen gelb erscheinen. Feine gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 190°. Die Reaktion mit Phenylhydrazin auf das Phenyl-o-chinolinketon ist sehr empfindlich und gestattet, kleine Mengen des Ketons zu erkennen.

0,1509 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 10° und 733 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{17}N_3$	Gef.
N	13,03	13,06

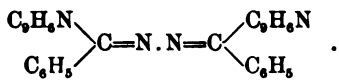
Semicarbazon. Man kocht die alkoholische Lösung des Ketons mit einem Überschuß von salzsaurem Semicarbazid (etwa das Doppelte der theoretischen Menge) eine Stunde lang am Rückflußkühler. Wendet man weniger Semicarbazidchlorhydrat an, so bleibt Keton unverändert. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und mit Natriumacetatlösung versetzt, wodurch das gebildete Semicarbazon als klebrige Masse ausfällt, die am besten zunächst mit Äther aufgenommen wird. Aus der ätherischen Lösung erhält man die Substanz als krystallinische, fast farblose Masse. Kleine, farblose Kryställchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 188°.

Digitized by Google

0,1700 g gaben 30,4 ccm Stickgas bei 20° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{14}N_4O$	Gef.
N	19,35	19,59

Azin des Phenyl-o-chinolylketons,

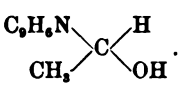


Kocht man eine verdünnte alkoholische Lösung des Ketons mit der äquivalenten Menge Hydrazinsulfat 2 Stunden am Rückflußkühler, so scheidet sich das Azin in gelben Nadeln ab. Es ist in Alkohol fast unlöslich, löst sich dagegen leicht in Benzol. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man es in kleinen gelblichen Nädelchen. Schmelzp. 287°.

0,2058 g gaben 22,3 ccm Stickgas bei 22° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{31}H_{22}N_4$	Gef.
N	12,15	11,94

Methyl-o-chinolylcarbinol,



8,6 g Jodmethyl werden in bekannter Weise mit 1,6 g Magnesiumspänen umgesetzt. Die so erhaltene Methylmagnesiumjodidlösung läßt man unter guter Kühlung zu einer Lösung von 10 g o-Chinolinaldehyd in der nötigen Menge absoluten Äthers langsam eintropfen. Der sich ausscheidende Niederschlag wird nach einigem Stehen durch die hinreichende Menge Salzsäure unter Zugabe von Eis zerlegt. Man hebt die ätherische Schicht, die Nebenprodukte und Verunreinigungen enthält, ab und fällt mit Ammoniak das Methyl-o-chinolylcarbinol aus. Der bräunlich gefärbte ölige Niederschlag wird mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt das Carbinol als dunkles, zähflüssiges Öl zurück, das erst nach monatelangem Stehen krystallinisch erstarrt. Es ist in Äther, Alkohol und Benzol sehr leicht löslich, schwerer in Ligroin. Gelblichweiße, derbe Krystalle aus Ligroin. Schmelzp. 65°.

Digitized by Google

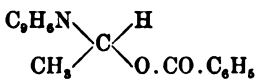
0,1223 g gaben 0,3418 CO_2 und 0,0650 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$	Gef.
C	76,30	76,22
H	6,35	5,94

Platindoppelsalz, $(C_9H_6N.CHOH.CH_3.HCl)_2.PtCl_4$. Auf die übliche Weise erhalten, bildet es schöne orangegelbe Krystalle, die bei 197° unter Verkohlung schmelzen.

0,1818 g gaben 0,0468 Pt.

	Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_2PtCl_6$	Gef.
Pt	25,78	25,74

Benzoesäureester, 

Er bildet sich leicht nach der Methode von Schotten-Baumann aus dem Carbinol durch Erwärmen mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Große, glänzende, prismatische Krystalle aus Äther oder Methylalkohol. Schmelzp. 100°.

0,1648 g gaben 0,4706 CO_2 und 0,0838 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2$	Gef.
C	77,93	77,88
H	5,45	5,68

Methyl-o-chinolylketon, $C_9H_6N.CO.CH_3$.

Die Oxydation des Methyl-o-chinolylcarbinols zu dem Keton bildet einige Schwierigkeiten, da die Methylgruppe leichter der weiteren Oxydation zugänglich ist. Man löst das Carbinol in viel verdünnter Schwefelsäure, versetzt mit dem doppelten Volumen Wasser und gibt allmählich unter Erwärmung auf dem Wasserbade eine verdünnte Lösung von Kaliumbichromat zu. Man wartet mit dem Zusatz des Oxydationsmittels immer so lange, bis die rötliche Farbe der Reaktionsflüssigkeit in eine rein grüne übergegangen ist. Schließlich wird ein kleiner Überschuß von Bichromatlösung zugegeben und noch einige Minuten zum schwachen Sieden erhitzt. Zur Gewinnung des entstandenen Ketons versetzt man die Lösung mit Natronlauge im Überschuß und schüttelt das

Digitized by Google

ölig ausgeschiedene Keton mit Äther aus. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende braune Öl wird unter gewöhnlichem Luftdruck destilliert (Siedepunkt etwa 295°). Das Destillat erstarrt rasch zu einer farblosen krystallinischen Masse, die aus kleinen Nadeln besteht, die sich am Licht rötlich färben. Schmelzp. 45°.

0,1530 g gaben 0,4334 CO_2 und 0,0792 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_9NO$	Gef.
C	77,14	77,26
H	5,30	5,79

Oxim des Methyl-o-chinolylketons.

Man kocht die nicht zu verdünnte alkoholische Lösung des Ketons mit der nötigen Menge salzsauren Hydroxylamins und der äquivalenten Menge Ätzkali 2 Stunden am Rückflußkühler, verdünnt dann mit Wasser, filtriert von dem ausgeschiedenen unveränderten Keton ab und neutralisiert vorsichtig mit verdünnter Salzsäure, wobei das Oxim als halbfeste Masse ausfällt, die man mit Äther aufnimmt. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Öl erstarrt erst nach längerer Zeit beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum zu konzentrisch gruppierten Nadeln. Aus verdünntem Alkohol werden feine weiße Nadeln erhalten vom Schmelzp. 137°.

0,1627 g gaben 22,3 ccm Stickgas bei 25° und 747 mm Druck.

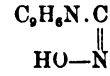
	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O$	Gef.
N	15,04	14,97

Obgleich auch von dem Methyl-o-chinolylketoxim theoretisch zwei isomere Formen möglich sind, ist es uns doch nicht gelungen, die zweite Modifikation zu erhalten. Wir haben auch dieses Keton in ähnlicher Weise der Beckmannschen Umlagerung unterworfen, wie es oben bei dem Oxim des Phenyl-o-chinolylketons angegeben ist. Das erhaltene rohe Umlagerungsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Äthers aus Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten glänzende Blättchen, die sich als Acetyl-o-amidochinolin vom Schmelz-

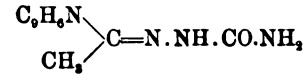
Digitized by Google

punkt 103° erwiesen. Durch Spaltung dieses Produkts mittelst konz. Salzsäure im Bombenrohr konnten wir das o-Amidochinolin als solches isolieren und erkennen, doch ist uns der Nachweis der gleichzeitig gebildeten Essigsäure wegen ihrer leichten Flüchtigkeit nicht gelungen.

Die Konstitution des Methyl-o-chinolylketoxims ist demnach die folgende:



Semicarbazon des Methyl-o-chinolylketons,



Das Keton wird in wäßrig-alkoholischer Lösung mit einem Überschuß von Semicarbazidchlorhydrat eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und macht mit Natronlauge schwach alkalisch, wobei das Semicarbazon als fester Niederschlag ausfällt. Kleine, gelbliche Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp. 223°.

0,1554 g gaben 36,2 ccm Stickgas bei 29° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{13}N_4O$	Gef.
N	24,61	24,54

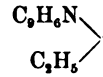
Claus[1]) hat beobachtet, daß solche fettaromatische Ketone, welche in o-Stellung zur Ketongruppe eine aliphatische Seitenkette enthalten, sich in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat unter gewissen Bedingungen zu α-Ketonsäuren oxydieren lassen. Da hier im Methyl-o-chinolylketon der Pyridinring auch eine o-Stellung zur Ketongruppe besetzt, so war es immerhin interessant, festzustellen, wie sich dieses Keton gegen Kaliumpermanganat verhält.

Wir haben die Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat unter verschiedenen Bedingungen und mit

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1856 (1885); **19**, 230, 3182 (1886).

Digitized by Google

wechselnden Konzentrationen versucht, ohne jedoch eine Ketonsäure erhalten zu können. Selbst wenn in so verdünnter Lösung gearbeitet wurde, daß die größte Menge des Ketons unangegriffen blieb, ließ sich als Oxydationsprodukt nur die bekannte Chinolin-o-carbonsäure vom Schmelzp. 183° festsellen.

Äthyl-o-chinolylcarbinol,  .

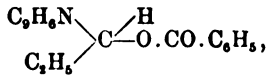
Diese Verbindung wurde aus o-Chinolinaldehyd und Äthylmagnesiumbromid ebenso erhalten, wie oben für das Methylcarbinol beschrieben ist. Wir konnten es leider nicht in festem, krystallisiertem Zustand und frei von Verunreinigungen erhalten, weshalb wir von einer Analyse absehen mußten. Wir haben den Stoff aber durch ein Platinsalz identifiziert und dieses analysiert.

Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{13}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Aus der salzsauren Lösung des Carbinols fiel auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure ein flockiger Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen zu orangegelben Kryställchen zusammensetzte. Schmelzp. unter Verkohlung bei 210°.

0,2558 g gaben 0,0638 Pt.

	Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_2PtCl_6$	Gef.
Pt	24,85	24,94

Benzoylverbindung des Äthyl-o-chinolylcarbinols,

 ,

wurde nach dem Verfahren von Schotten-Baumann gewonnen. Glänzende farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 82°.

0,2142 g gaben 0,6154 CO_2 und 0,1184 H_2O.
0,2025 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 21° und 742 ccm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{17}NO$	Gef.
C	78,31	78,36
H	5,88	6,18
N	4,82	5,24

Digitized by Google

Äthyl-o-chinolylketon, $C_9H_6N.CO.C_2H_5$.

Die Oxydation des Äthyl-o-chinolylcarbinols zum Keton bot ebenfalls einige Schwierigkeiten und mußte in sehr verdünnter Lösung und mit kleinen Substanzmengen ausgeführt werden. Es wurde dabei im wesentlichen genau so verfahren, wie es oben bei der Darstellung des Methylketons beschrieben worden ist. Da das Keton aus der ätherischen Lösung als bräunliches unreines Öl zurückblieb, haben wir es durch Destillation gereinigt. Es siedet unzersetzt unter gewöhnlichem Druck bei etwa 290°. Wir konnten es unter den gewöhnlichen Umständen aber nicht in festem Zustand erhalten.

0,1921 g gaben 0,5488 CO_2 und 0,1086 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{11}NO$	Gef.
C	77,79	77,91
H	5,99	6,32

Semicarbazon. Es entsteht in reichlicher Menge, wenn das Keton in wäßrig-alkoholischer Lösung mit einem Überschuß von salzsaurem Semicarbazid auf dem Wasserbade gekocht wird. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser und Neutralisation mit Natronlauge wird es als flockiger Niederschlag ausgefällt. Glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 203°.

0,1131 g gaben 23,1 ccm Stickgas bei 16° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{14}N_4O$	Gef.
N	23,18	23,35

Digitized by Google

III. Über o-, p- und ana-Jodchinolin und deren Derivate;

von *Joh. Howitz*, *Hedwig Fraenkel* und *Else Schroeder*.

(Eingelaufen am 18. Dezember 1912.)

Claus und Grau[1]) stellten bereits vor vielen Jahren aus o-, p- und ana-Amidochinolin über die Diazoverbindung die entsprechenden Jodchinoline dar, die sie in ihren Eigenschaften untersuchten und näher kennzeichneten. Die genannten Forscher haben nun als o-Jodchinolin einen Stoff beschrieben, der bei 136° schmilzt und der nach ihrer Angabe weder ein Jodmethylat noch ein Nitroderivat zu bilden vermag. War schon der hohe Schmelzpunkt im Vergleich zu den Isomeren auffallend, so mußte die Behauptung, daß das o-Jodchinolin Jodmethyl nicht addieren und sich nicht nitrieren lassen solle, besonders merkwürdig erscheinen, um so mehr als o-Chlor- und o-Bromchinolin leicht Jodmethyl anlagern und der direkten Nitrierung ohne Schwierigkeit zugänglich sind.

Wir haben aus diesem Grunde die Untersuchungen nochmals aufgenommen in der Absicht, die von Claus und Grau[2]) bezüglich des o-Jodchinolins gemachten eigentümlichen Beobachtungen nachzuprüfen und neue Derivate von den genannten Jodchinolinen herzustellen.

Was nun unsere Ergebnisse über das o-Jodchinolin betrifft, so konnten wir mit Sicherheit feststellen, daß dieser Stoff bei 36° schmilzt und daß er sich, wie zu erwarten war, mit Jodmethyl verbindet und sich glatt nitrieren läßt. Demnach konnte der von Claus und und Grau beschriebene Stoff kein o-Jodchinolin gewesen sein, und es dürfte nach unseren Erfahrungen

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 160ff. (1893).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 163 (1893).

Digitized by Google

kaum einem Zweifel unterliegen, daß die genannten Autoren statt des einfachen Jodchinolins ana-Chlor-o-jodchinolin in Händen hatten. Sie sind zu dieser Verbindung dadurch gelangt, daß sie als Ausgangsmaterial ein o-Amidochinolin benützten, welches durch Reduktion von o-Nitrochinolin mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen war. Es ist nun eine schon oft beobachtete Tatsache, daß bei der Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinnchlorür und Salzsäure, ja selbst bei Anwendung von Zinn und Salzsäure, unter Umständen chlorierte Amine erhalten werden, wie auch Pinnow[1]) nachgewiesen hat. Und bei der Reduktion des o-Nitrochinolins ist die Möglichkeit des Entstehens eines gechlorten Amins um so leichter gegeben, als die von dem Substituenten bevorzugte ana-Stellung im Chinolin, die zur Amidogruppe zugleich die para-Stellung darstellt, frei ist. Natürlich muß aus dem so entstandenen ana-Chlor-o-amidochinolin bei Einführung von Jod über die Diazoverbindung ein Chlorjodchinolin resultieren. Damit erklären sich auch die merkwürdigen Eigenschaften, die Claus und Grau[2]) ihrem vermeintlichen Jodchinolin zuschreiben, nämlich daß es so wenig reaktionsfähig sei und unter keinen Umständen ein Nitroderivat bilden könne.

Als wir zum erstenmal die Darstellung von o-Jodchinolin nach der von Claus und Grau[2]) gegebenen Vorschrift ausführten, stand uns ein sehr reines o-Amidochinolin zur Verfügung, das durch Reduktion des o-Nitrochinolins mit Eisenpulver und Essigsäure erhalten war. Wir erhielten dabei reines Jodchinolin vom Schmelzpunkt 36°. Bei späteren Versuchen verwendeten wir Amidochinolin, das wir durch Reduktion des o-Nitrochinolins mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen hatten. Wir beobachteten nun, als wir das erhaltene Jodprodukt mit Wasserdampf destillierten, daß zuerst ein Öl über-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **63**, 352—363 (1901).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **48**, 161 ff. (1893).

Digitized by Google

ging, dem sich aber nach und nach auch eine feste Substanz in Form von gelblichen Nädelchen beimengte, die gegen den Schluß der Destillation immer mehr zunahm. Diese Krystalle schmolzen nach dem Abpressen auf einem Tonteller zwischen 100 und 110°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten weiße glänzende Nadeln, die den von Claus und Grau angegebenen Schmelzpunkt von 136° zeigten, und neben Jod auch beträchtliche Mengen Chlor enthielten. Um die Bildung dieser gechlorten Produkte zu vermeiden, haben wir danach stets die Reduktion der o-Nitrochinoline mit Eisenpulver und etwas Essigsäure vorgenommen. Aus dem so hergestellten o-Aminochinolin haben wir in jedem Falle das reine o-Jodchinolin vom Schmelzp. 36° gewonnen.

Wir haben vom o-Jodchinolin die ana-Sulfosäure dargestellt und untersucht und von den drei Jodchinolinen auch die Nitro- und Amidoderivate erhalten.

Von den Jodamidochinolinen ausgehend gelangten wir über die Diazoverbindung durch Einführung von Jod zu den entsprechenden Dijod- und durch Einführung von Chlor zu den Chlorjodchinolinen. Da Howitz[1]) in Gemeinschaft mit Schweisstal[2]) schon vor mehreren Jahren beobachtet hat, daß in Bromamidochinolinen, die das Brom und Amid in ortho-Stellung zueinander enthalten, beim Ersatz der Amidogruppe durch Chlor nach Sandmeyer statt der zu erwartenden Chlorbromchinoline Dichlorchinoline gebildet werden, prüften wir das Verhalten der Jodaminochinoline unter den gleichen Umständen. Hier ist nun der Verlauf der Sandmeyerschen Reaktion unter Anwendung von Salzsäure und Kupferchlorür in der Hauptsache ein normaler und liefert die gewünschten Chlorjodchinoline.

Um jeden Einwand auszuschließen, stellten wir die betreffenden Chlorjodchinoline auch auf dem umgekehrten

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1269 (1905).

[2]) Schweisstal, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1905.

Digitized by Google

Weg, nämlich aus den Chloramidochinolinen durch Einführung von Jod über die Diazoverbindung dar und erhielten die nämlichen Chlorjodchinoline. Dabei ist es uns auch gelungen, sicher nachzuweisen, daß der von Claus und Grau als o-Jodchinolin beschriebene Stoff ana-Chlor-o-jodchinolin darstellt. Wir konnten diese Verbindung sowohl aus o-Jod-ana-amidochinolin durch Einführung von Chlor für die Amidogruppe als auch aus ana-Chlor-o-amidochinolin durch Einführung von Jod über die Diazoverbindung erhalten.

Chlorjodchinoline, die Chlor und Jod im Benzolkern enthalten, waren bei Ausführung unserer Arbeiten überhaupt noch nicht bekannt. Von Bz-Dijodchinolinen ist nur das ana-meta-(5,7)-Derivat beschrieben, das von Willgerodt und Arnold[1]) aus dem 3,5-Jodanilin mit Hilfe der Skraupschen Synthese dargestellt worden war.

Auf analoge Weise erhielten die genannten Forscher[2]) auch das ana-p-m-(5,6,7)-Trijodchinolin. Ein Dijodchinolin von unbekannter Stellung ist von Istrati[3]) durch Einwirkung von Jod auf Chinolin in schwefelsaurer Lösung erhalten worden, und auf dem gleichen Wege sind Edinger und Schumacher[4]) zu einem Trijodchinolin gelangt, dessen Konstitution ebenfalls nicht aufgeklärt ist.

Von unseren experimentellen Untersuchungen hat Frl. Fraenkel[5]) die aufklärenden Arbeiten über das o-Jodchinolin ausgeführt, sowie die Nitro- und Amidoderivate der Jodchinoline dargestellt und aus ihnen die entsprechenden Dijod- und Chlorjodchinoline gewonnen. Frl. Schroeder stellte die Sulfosäure des o-Jodchinolins dar und gewann die Chlorjodchinoline auf dem um-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3349 (1901).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3349 (1901).
[3]) Compt. rend. **127**, 520 (1898).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2887 (1900).
[5]) H. Fraenkel, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1908.

Digitized by Google

gekehrten Weg aus den Amidochinolinen über die Diazoverbindung.

o-Jodchinolin und seine Derivate.

o-Jodchinolin, $C_9H_6N.J$ [8].

Zur Darstellung dieser Verbindung aus o-Amidochinolin verfuhren wir im wesentlichen nach der von Claus und Grau [1]) gegebenen Vorschrift. Das verwendete o-Amidochinolin muß chlorfrei sein, weshalb man es am besten durch Reduktion des o-Nitrochinolins mit Eisenpulver und etwas Essigsäure gewinnt (vgl. oben). Die Diazotierung und die Einführung von Jod verläuft in der von den genannten Autoren angegebenen Weise, nur fanden wir, daß durch einen Zusatz von Kupferpulver die Ausbeuten nicht verbessert werden. Das gebildete o-Jodchinolin geht aus der alkalisch gemachten Reaktionsmasse beim Destillieren mit Wasserdampf als gelblich bis bräunlich gefärbtes Öl über, das durch Ausschütteln mit Äther von dem Wasser getrennt wird. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt es als dunkles Öl zurück, das meist nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Das o-Jodchinolin ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Äther usw. außerordentlich leicht löslich, etwas schwerer in Ligroin. Aus Alkohol erhält man bei mehrtägigem Stehen der Lösung im Eisschranke lange weiße Nadeln, die sich am Licht bald rötlich färben. Schmelzp. 36°. Ausbeute 60 Proz. der Theorie.

0,1188 g gaben 0,1093 AgJ.

	Ber. für C_9H_6JN	Gef.
J	49,80	49,95

Platindoppelsalz, $(C_9H_6N.J.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Es fällt aus der salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid als orangeroter krystallinischer Niederschlag

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 161 ff. (1893).

Digitized by Google

aus. Feine Nadeln aus alkoholischer Salzsäure, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmelzp. 251°.

0,1722 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0072 H_2O.

	Ber. für $(C_9H_6JN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$	Gef.
H_2O	3,77	4,18

0,2187 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0462 Pt.

	Ber. für $(C_9H_6JN.HCl)_2.PtCl_4$	Gef.
Pt	21,18	21,13

Wir haben auch von dem Stoff vom Schmelzp. 136°, der entsteht, wenn man chlorhaltiges o-Amidochinolin zum Diazotieren verwendet, und den Claus und Grau irrtümlich für Jodchinolin hielten, eine Halogenbestimmung ausgeführt und dabei Resultate erhalten, die ungefähr auf das *Chlorjodchinolin* stimmen.

0,2191 g gaben 0,2770 g Halogensilber, Abnahme im Chlorstrom 0,0695 g.

	Ber. für C_9H_5JClN	Gef.
Cl + J	56,13	54,28
J	43,87	44,03
Cl	12,26	11,12

o-Jodchinolinjodmethylat, $C_9H_6J^{(8)}N.CH_3J$.

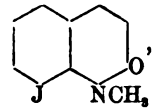
o-Jodchinolin reagiert mit Jodmethyl in der Kälte nur sehr langsam. Daher erhitzt man die Komponenten in den nötigen Mengenverhältnissen einige Tage im Bombenrohr im Wasserbade auf 80—90°. Geht man mit der Temperatur höher, so tritt leicht Verharzung ein.

Selbst nach mehrtägigem Erhitzen des Röhreninhaltes ist aber noch unverändertes Jodchinolin vorhanden, welches durch Ausziehen der Reaktionsmasse mit Äther zurückgewonnen werden kann. Das o-Jodchinolinjodmethylat läßt sich aus heißem Wasser gut umkrystallisieren und wird in kleinen, gelben, wasserfreien Nadeln erhalten vom Schmelzp. 200°.

0,1400 g gaben 0,0836 AgJ, durch Fällen mit $AgNO_3$.

	Ber. für $C_9H_6JN.CH_3J$	Gef.
J	31,98	32,27

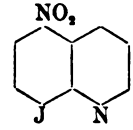
Digitized by Google

o-Jod-N-methylchinolon, 

wird aus dem Jodmethylat nach der von Decker[1]) angegebenen Methode durch Oxydation mit alkalischer Ferricyankaliumlösung in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Es fällt sofort in gelben Flocken aus. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. Gelblichweiße Nadeln aus Benzol und Ligroin. Schmelzpunkt 168°.

0,1005 g gaben 0,1564 CO_2 und 0,0279 H_2O.
0,0935 g „ 0,0766 AgJ.

	Ber. für $C_{10}H_8JON$	Gef.
C	42,11	42,44
H	2,81	3,10
J	44,56	44,28

o-Jod-ana-nitrochinolin, 

Das o-Jodchinolin läßt sich ganz außerordentlich leicht schon in der Kälte nitrieren. Man trägt es in ein Gemisch von 6 Gewichtsteilen konz. Schwefelsäure und 5 Tln. rauchender Salpetersäure unter guter Kühlung ein und läßt $^1/_4$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Durch Eingießen in viel kaltes Wasser fällt das gebildete Nitroprodukt als dicker, hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt und gut ausgewaschen wird. Aus dem Filtrat werden beim Neutralisieren mit Alkali nur noch ganz verschwindend geringe Mengen des Produktes gefällt; die Nitroverbindung ist demnach in verdünnten Säuren so gut wie unlöslich. Hellgelbe, glänzende Nadeln aus heißem Alkohol, Schmelzp. 192°.

0,1638 g gaben 14,7 ccm Stickgas bei 26° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_5JO_2N_2$	Gef.
N	9,33	9,67

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 162 (1892).

Digitized by Google

o-Jod-ana-amidochinolin, $C_9H_5NJ^{(8)}.(NH_2)^{(5)}$.

Die Reduktion des Nitro-o-jodchinolins kann sowohl mit Eisenpulver und Essigsäure als auch mit Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt werden. Bei Anwendung der letzteren Methode verfährt man am besten so, daß man das Nitroprodukt, das auch in konz. Salzsäure schwer löslich ist, mit der nötigen Menge Säure in einer Reibschale verreibt und nach und nach die theoretische Menge Zinnchlorür, in konz. Salzsäure gelöst, hinzugibt. Später wird die Reaktionsmasse auf dem Wasserbade noch kurze Zeit gelinde erwärmt. Dabei ist Vorsicht nötig, da bei zu starkem Erwärmen Jodabscheidung eintritt. Nach dem Erkalten wird die Mischung mit Wasser verdünnt und so lange mit verdünnter Natronlauge unter guter Kühlung versetzt, bis alles Zinnhydroxyd wieder gelöst ist. Dabei bleibt das gebildete Amin in Form von bräunlichen Flocken zurück. In Alkohol ist es wesentlich leichter löslich wie das Ausgangsmaterial. Hellbraune Nadeln aus wäßrigem Alkohol, die 1 Mol. Wasser enthalten und bei 148° schmelzen. Aus Benzol derbe Prismen, wasserfrei. Schmelzp. 155°.

0,1059 g gaben 0,0863 AgJ.
0,1398 g „ 13,0 ccm Stickgas bei 28° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_7JN_2 + H_2O$	Gef.
J	44,10	44,05
N	9,72	9,95

Benzoylderivat, $C_9H_5JN.NHCOC_6H_5$. Es wird aus dem o-Jod-ana-amidochinolin mit Benzoylchlorid und Natronlauge gewonnen. Schwach bräunlich gefärbte glänzende Blättchen aus wäßrigem Alkohol. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Schmelzp. 218°.

0,1476 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0078 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{11}JON_2 + H_2O$	Gef.
H_2O	4,59	5,28

0,1725 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,3225 CO_2 und 0,0480 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{11}JON_2$	Gef.
C	51,34	50,99
H	2,94	3,11

Digitized by Google

o-ana-Dijodchinolin, $C_9H_5N.J_2^{(5,8)}$.

o-Jod-ana-amidochinolin wird in überschüssiger Schwefelsäure (2 Tle. konz. Säure auf 3 Tle. Wasser) gelöst und unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Zu der Diazoniumlösung setzt man langsam die erforderliche Menge Jodkaliumlösung hinzu, wobei lebhafte Stickstoffentwicklung stattfindet, die durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad beendigt wird. Nach dem Erkalten versetzt man mit Natronlauge im Überschuß und destilliert mit Wasserdampf. Dabei geht das Dijodchinolin in weißen nadelförmigen Krystallen über, die sich meist schon im Kühlrohr absetzen. Die Verbindung ist sehr schwer flüchtig, und um die letzten Reste zu gewinnen, empfiehlt es sich, den Destillationsrückstand im Kolben abzufiltrieren und mehrmals mit Alkohol auszukochen. Die meist rotgefärbte alkoholische Lösung kann durch Kochen mit Tierkohle gereinigt werden. Das o-ana-Dijodchinolin krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln oder Prismen, die bei 162° schmelzen. Ausbeute 50 Proz. der Theorie.

0,1086 g gaben 0,1338 AgJ.

	Ber. für $C_9H_5J_2N$	Gef.
J	66,67	66,60

Wir haben das *nämliche Dijodchinolin* auch aus dem ana-Jodnitro- bzw. -amidochinolin auf gleichem Wege gewonnen, und damit ist also bewiesen, daß bei der Nitrierung des o-Jodchinolins die ana-Nitroverbindung und bei derjenigen des ana-Jodchinolins das o-Nitroderivat gebildet wird, was ja nach den beim Chinolin geltenden Orientierungsregeln vorauszusetzen war.

o-Jod-ana-chlorchinolin, $C_9H_5N.J^{(8)}.Cl^{(5)}$.

Die Darstellung dieses Stoffes bot ein besonderes Interesse, einmal deshalb, weil dadurch entschieden werden konnte, ob die Diazotierung des Jod-amidochinolins und die Behandlung mit Kupferchlorür glatt ohne Ersatz des Jods durch Chlor verläuft und ferner, weil das so ent-

Digitized by Google

stehende o-Jod-ana-chlorchinolin sich mit der Verbindung identisch erweisen mußte, die Claus und Grau[1]) damals für o-Jodchinolin hielten. Zur Gewinnung dieser Substanz diazotiert man das o-Jod-ana-amidochinolin in üblicher Weise in salzsaurer Lösung und läßt dann die Flüssigkeit langsam in eine auf 40—50° erwärmte Lösung von Kupferchlorür in konz. Salzsäure fließen. Durch vorsichtiges, nicht zu langes Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaktion beendigt. Dabei wird keine Abscheidung von Jod und auch kein Auftreten von Joddämpfen beobachtet, was auf den normalen Verlauf der Reaktion hindeutet. Die Verbindung destilliert aus der neutralisierten Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf in langen, glasglänzenden Nadeln, die meist bereits im Kühlrohre sich absetzen. Auch hier ist es zweckmäßig, zur Verbesserung der Ausbeute den im Kolben verbleibenden Destillationsrückstand abzufiltrieren und ihn mit Alkohol auszuziehen. Weiße, glänzende Nadeln oder Prismen, die bei 138° schmelzen und sich am Licht bräunlich färben, was auch Claus und Grau für ihr vermeintliches o-Jodchinolin angeben.

Wie wir uns überzeugt haben, bildet das o-Jod-ana-chlorchinolin kein Jodmethylat und läßt sich nach den üblichen Methoden nicht nitrieren; es besitzt also diejenigen chemischen Eigenschaften, welche Claus und Grau dem als o-Jodchinolin betrachteten Stoff zugeschrieben haben.

0,1516 g gaben 0,1963 Halogensilber (nach Carius). Abnahme im Chlorstrom 0,0472.

	Ber. für C_9H_5JClN	Gef.
Cl + J	56,13	55,61
J	43,87	43,21
Cl	12,26	12,30

Um zu dem nämlichen o-Jod-ana-chlorchinolin auf dem umgekehrten Wege zu gelangen, gingen wir zunächst vom ana-Chlorchinolin aus, das wir uns aus reinem ana-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **48**, 161 ff. (1893).

Digitized by Google

Amidochinolin durch Diazotieren und Einführen von Chlor nach Sandmeyer verschafften. Der Schmelzpunkt des reinen, aus Alkohol umkrystallisierten ana-Chlorchinolins liegt nach unseren Beobachtungen bei 44—45°, während Claus und Junghanns[1]), die ana-Chlorchinolin zuerst darstellten, den Schmelzpunkt zu 31° angeben. Da auch die für das Nitro- und Amidoderivat von Claus und Junghanns[1]) gefundenen Schmelzpunkte mit den von uns festgestellten nicht übereinstimmen, so haben wir die betreffenden Stoffe nochmals untersucht und lassen deren Beschreibung hier kurz folgen. *ana-Chlor-o-nitrochinolin* $C_9H_5ClN.NO_2$ wurde nach den Angaben der genannten Autoren durch direkte Nitrierung von ana-Chlorchinolin erhalten. Lange, gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 136° (Claus und Junghanns 184°).

0,1284 g gaben 16 ccm Stickgas bei 21° und 734 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_5ClO_2N_2$	Gef.
N	13,44	13,62

ana-Chlor-o-amidochinolin, $C_9H_5N.Cl^{(5)}.(NH_2)^{(8)}$.

Man erhält diese Verbindung sowohl durch Reduktion des Nitroderivats mit Zinnchlorür und Salzsäure als auch mit Eisenpulver und etwas Essigsäure. Lange feine gelbe Nadeln aus wäßrigem Alkohol. Krystallwasserfrei. Schmelzp. 75° (Claus und Junghanns 69°). Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Die Schmelzpunkte des ana-Chlor-o-amidochinolins (75°) und des o-Amidochinolins (67°) liegen so nahe zusammen, daß am Schmelzpunkt sich nicht erkennen läßt, ob das eine oder das andere vorliegt; daher erklärt sich auch, daß die Entstehung des ana-Chlor-o-amidochinolins bei der Reduktion des o-Nitrochinolins mit Zinnchlorür und Salzsäure leicht übersehen wird.

0,1719 g gaben 24,9 ccm Stickgas bei 26° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_7ClN_2$	Gef.
N	15,71	15,60

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 48, 253 ff. (1893).

Digitized by Google

ana-Chlor-o-acetylamidochinolin, $C_9H_5N.Cl.NHCOCH_3$.

ana-Chlor-o-amidochinolin wird in Benzol gelöst, mit einem kleinen Überschuß von Essigsäureanhydrid versetzt und diese Lösung im Vakuumexsiccator sich selbst überlassen. Es scheiden sich nach und nach feine, fast weiße Nadeln aus, die abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Lange, weiße, wasserfreie Nadeln, die sich am Licht bräunlich färben. Schmelzp. 140°.

0,1261 g gaben 0,2755 CO_2 und 0,0485 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_9ClON_2$	Gef.
C	59,87	59,59
H	4,08	4,30

Um das ana-Chlor-o-amidochinolin in das *ana-Chlor-o-jodchinolin* überzuführen wurde es in schwefelsaurer Lösung in der Kälte diazotiert und mit der nötigen Menge Jodkalium behandelt. Wir erhielten durch Destillation mit Wasserdampf die gelblich weißen Nadeln des Chlorjodprodukts vom Schmelzp. 138°, die in jeder Beziehung mit denen identisch sind, die man aus o-Jod-ana-amidochinolin nach Sandmeyer erhält.

Platindoppelsalz des ana-Chlor-o-jodchinolins,
$(C_9H_5JClN.HCl)_2PtCl_4$.

Löst man das Chlorjodchinolin in mäßig konz. Salzsäure auf und versetzt mit Platinchlorwasserstoffsäure, so fällt das Platinsalz als orangeroter krystallinischer Niederschlag aus. Es kann aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert werden. Orangerote Nadeln oder Prismen. Wasserfrei.

0,2166 g gaben 0,0428 Pt.

	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2J_2Cl_6Pt$	Gef.
Pt	19,70	19,76

o-Jodchinolin-ana-sulfosäure, $C_9H_5N.J^{(8)}.(SO_3H)^{(5)}$.

Die Sulfonierung des o-Jodchinolins gelingt sehr leicht. Man löst die Base in wenig konz. Schwefelsäure und trägt diese Lösung in die 10—15fache Gewichts-

Digitized by Google

menge rauchender Schwefelsäure von 40 Proz. Anhydridgehalt unter guter Kühlung langsam ein. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade noch eine halbe Stunde erwärmt und nach dem Erkalten in das fünffache Volumen Eiswasser gegossen. Nach längerem Stehen beginnt die Sulfosäure in gelb bis braun gefärbten Kryställchen auszufallen, deren Abscheidung nach 24 Stunden beendet ist.

Die o-Jodchinolin-ana-sulfosäure läßt sich aus kochendem Wasser umkrystallisieren und bildet silbergraue, glänzende Blättchen, die kein Wasser enthalten und bei 300° sich noch nicht verändern.

0,1556 g gaben 0,1086 AgJ und 0,1090 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_5JN.SO_3H$	Gef.
J	37,90	37,73
S	9,57	9,62

Natriumsalz. Wird durch Neutralisieren der Lösung der Säure mittelst reinem Natriumkarbonat erhalten. Weiße, glänzende Blättchen ohne Krystallwasser.

0,1172 g gaben 0,0221 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_9H_5JN.SO_3Na$	Gef.
Na	6,43	6,11

Bariumsalz. Man neutralisiert die wäßrige Lösung der Säure vorsichtig mit Ätzbaryt. Weiße Blättchen, die wasserfrei sind.

0,1522 g gaben 0,0436 $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_9H_5JN.SO_3)_2Ba$	Gef.
Ba	17,06	16,86

Silbersalz, $C_9H_5JN.SO_3Ag + {}^1/_2H_2O$. Es scheidet sich aus der genau neutralen Lösung des Natriumsalzes durch Silbernitratlösung als fast weißer krystallinischer Niederschlag aus, der aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden kann. Weiße glänzende Blättchen, die sich am Licht rasch dunkel färben.

0,2072 g verloren bei 110° 0,0038 H_2O.

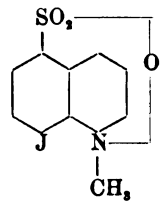
	Ber. für $C_9H_5JN.SO_3Ag + {}^1/_2H_2O$	Gef.
H_2O	1,99	1,83

Digitized by Google

0,2034 g (bei 110° getr.) gaben 0,0655 AgCl (durch Fällen mit HCl).

	Ber. für $C_9H_6JN.SO_3Ag$	Gef.
Ag	24,42	24,24

Methylbetain der o-Jod-ana-chinolinsulfosäure,



Wird das gut getrocknete Silbersalz der o-Jodchinolinsulfosäure mit der molekularen Menge Jodmethyl auf 120—130° erhitzt, so wird neben sehr geringen Mengen des Methylesters in der Hauptsache das Methylbetain gebildet. Die Reaktionsmasse wird zunächst zur Entfernung des überschüssigen Jodmethyls und des gebildeten Esters mehrmals mit Äther ausgezogen und dann mit Wasser ausgekocht. Filtriert man vom gebildeten Jodsilber ab, so erhält man eine schwach gelbliche Lösung die nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen und längerem Stehen gelblichweiße Blättchen des Methylbetains abscheidet. Schmelzp.: 292° unter Schwärzung.

0,1088 g gaben 0,1368 CO_2 und 0,0284 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_9JNSO_3$	Gef.
C	34,38	34,29
H	2,29	2,92

Äthylester der o-Jodchinolin-ana-sulfosäure,

$C_9H_5JN.SO_3C_2H_5$.

Erhitzt man das trockne Silbersalz mit Jodäthyl im Bombenrohr einige Stunden auf 130—140°, so wird sowohl der Äthylester als auch das damit isomere Äthylbetain gebildet. Durch Ausziehen mit Äther oder Benzol wird der Reaktionsmasse der Äthylester entzogen, der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als krystalli-

Digitized by Google

nisches Pulver zurückbleibt. Er krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln oder Blättchen, Schmelzp. 156°.

0,0908 g gaben 0,1216 CO_2 und 0,0243 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}JNSO_3$	Gef.
C	36,36	36,52
H	2,75	2,99

Äthylbetain der o-Jodchinolin-ana-sulfosäure,

$C_9H_5JN.SO_2OC_2H_5$.

Wird der mit Äther ausgezogene Reaktionsrückstand mit Wasser ausgekocht und diese Lösung konzentriert, so scheidet sich das Äthylbetain in krystallinischer Form aus. Weiße Blättchen, die gegen 340° unter Zersetzung schmelzen.

0,1021 g gaben 0,1350 CO_2 und 0,0270 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}JNSO_3$	Gef.
C	36,36	36,06
H	2,75	2,96

o-Jodchinolin-ana-sulfochlorid, $C_9H_5JN.SO_2Cl$.

Das trockne Natriumsalz der Säure wird mit etwas mehr als der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid innig verrieben und 1—1½ Stunden im Ölbad auf 125 bis 130° erhitzt. Nach dem Erkalten zersetzt man vorsichtig mit Eiswasser und nimmt das gebildete Sulfochlorid mit Äther auf, das er in Form von breiten Nadeln oder Prismen hinterläßt, die nochmals aus Äther oder Chloroform umkrystallisiert werden. Gelbliche Nadeln oder Prismen, Schmelzp. 116°.

0,1765 g gaben 0,1906 AgCl + AgJ (nach Carius) und verloren im Chlorstrom 0,0454 g.

	Ber. für $C_9H_5JN.SO_2Cl$	Gef.
Cl + J	45,97	46,36
J	35,92	35,70
Cl	10,05	10,38

Digitized by Google

o-Jodchinolin-ana-sulfamid, $C_9H_5JN.SO_2NH_2$.

Es entsteht, wenn man in die ätherische Lösung des Sulfochlorids trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung einleitet. Es scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der größtenteils aus Salmiak besteht, der aber auch noch geringe Mengen des Amids enthält, die durch Auskochen mit Wasser gewonnen werden können. Die Hauptmenge des Sulfamids befindet sich in der ätherischen Lösung und bleibt nach dem Verdunsten des Äthers als weißes, krystallinisches Pulver zurück. Weiße Nadeln oder Blättchen aus heißem Wasser. Schmelzp. 212°.

0,1446 g gaben 11,0 ccm Stickgas bei 28° und 746 mm Druck.
0,1052 g „ 0,0745 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_7JN_2SO_2$	Gef.
N	8,38	8,04
S	9,60	9,72

Stellungsnachweis für die Sulfogruppe in der o-Jodchinolinsulfosäure.

Obgleich es kaum zweifelhaft sein kann, daß beim Sulfurieren des o-Jodchinolins die Sulfogruppe in die ana-Stellung eintritt, so haben wir dennoch einen direkten Nachweis dadurch geliefert, daß wir die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe ersetzten und auf diese Weise zu dem *o-Jod-ana-nitrochinolin* gelangten, dessen Konstitution von uns sicher bestimmt worden war.

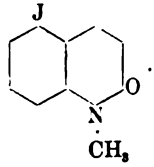
Trägt man die o-Jodchinolinsulfosäure in eine Mischung von rauchender Salpetersäure und etwas konz. Schwefelsäure ein und erwärmt etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, so wird die Sulfogruppe durch den Nitrorest ersetzt. Beim Eingießen des erkalteten Reaktionsgemisches in kaltes Wasser fällt das Nitrojodchinolin in gelben Flocken aus, die bei 190° schmelzen. Aus heißem Alkohol erhält man die gelben Nadeln des *o-Jod-ana-nitrochinolins*, die den geforderten Schmelzpunkt von 192° zeigen.

Digitized by Google

Derivate des ana-Jodchinolins.

Das zu diesen Untersuchungen nötige ana-Jodchinolin wurde nach den Angaben von Claus und Grau[1]) aus ana-Amidochinolin durch Diazotieren und Einführung von Jod für die Diazogruppe dargestellt.

ana-Jod-N-methylchinolon,



Das bereits von Claus und Grau[2]) beschriebene Jodmethylat wurde in wäßriger Lösung nach der von Decker[3]) angegebenen Methode mit alkalischer Ferricyankaliumlösung oxydiert. Das Chinolon scheidet sich sofort in gelben Flocken aus, die abfiltriert und gut ausgewaschen werden, und sich sowohl aus Alkohol als auch aus Petroläther umkrystallisieren lassen. Hellgelbe Blättchen aus heißem Alkohol, die bei 172° schmelzen.

0,1419 g gaben 0,2221 CO_2 und 0,0394 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_8JON$	Gef.
C	42,11	42,69
H	2,81	3,11

ana-Jod-o-nitrochinolin, $C_9H_5NJ^{(5)}.(NO_2)^{(8)}$.

Die Nitrierung gelingt nicht so leicht, wie die der o-Verbindung, und es ist nötig, das Nitrierungsgemisch längere Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Gießt man die Reaktionsflüssigkeit in Wasser, so fällt das gebildete Nitroprodukt in gelben Flocken aus. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 160°.

0,1426 g gaben 12,6 ccm Stickgas bei 26° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_5JO_2N_2$	Gef.
N	9,33	9,55

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **48**, 167 (1893).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **48**, 168 (1893).
[3]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **45**, 162 (1892).

Digitized by Google

Aus dem Filtrat vom Nitro-ana-jodchinolin kann durch Neutralisieren mit Natronlauge noch eine geringe Menge eines gelblichen, voluminösen Niederschlags erhalten werden, dessen Schmelzpunkt aber viel tiefer liegt, nämlich zwischen 140 und 145°. Unzweifelhaft ist dieser Stoff das p-Nitro-ana-jodchinolin.

ana-Jod-o-amidochinolin, $C_9H_5NJ^{(5)}.(NH_2)^{(8)}$.

Die Darstellung dieser Verbindung ist ganz analog derjenigen des o-Jod-ana-amidochinolins. Das Nitroderivat kann sowohl mit Eisenpulver aus auch mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert werden, nur ist im letzteren Falle beim Erwärmen Vorsicht nötig, um Jodabscheidung zu vermeiden. Das ana-Jod-o-amidochinolin ist in Benzol und Alkohol äußerst leicht löslich. Aus wäßrigem Alkohol erhält man kleine, hellbraune Nadeln vom Schmelzp. 122°. Ohne Krystallwasser.

0,1121 g gaben 0,0978 AgJ (nach Carius).

	Ber. für $C_9H_7JN_2$	Gef.
J	47,04	47,16

Benzoylderivat, $C_9H_5JN.NHCOC_6H_5$. Es wird nach Schotten-Baumann auf die übliche Weise erhalten. Lange, schwach rötlich gefärbte, seideglänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 161°.

0,1197 g gaben 0,2278 CO_2 und 0,0393 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{11}JON_2$	Gef.
C	51,34	51,90
H	2,94	3,67

Aus dem ana-Jod-o-amidochinolin wurde durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Einführung von Jod das *ana-o-Dijodchinolin* erhalten, das mit dem aus o-Jod-ana-amidochinolin auf die nämliche Weise gewonnenen sowohl im Schmelzpunkt (161°) als auch im Aussehen vollkommen übereinstimmt.

ana-Jod-o-chlorchinolin, $C_9H_5NJ^{(5)}.Cl^{(8)}$.

Diese Verbindung kann aus dem betreffenden Amin durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und Behandlung

Digitized by Google

mit Kupferchlorür nach Sandmeyer in normaler Weise gewonnen werden. Eine Jodabscheidung wurde dabei nicht beobachtet. Feine, weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 118°.

0,1112 g gaben 0,1459 AgCl + AgJ und verloren im Chlorstrom 0,0348 g.

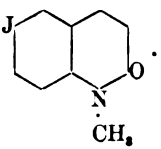
	Ber. für C_9H_6JClN	Gef.
Cl + J	56,13	56,36
J	43,87	43,43
Cl	12,26	12,58

Um das ana-Jod-o-chlorchinolin auch auf dem umgekehrten Weg, nämlich aus o-Chlor-ana-amidochinolin durch Einführung von Jod über die Diazoverbindung zu erhalten, gingen wir vom o-Chlorchinolin aus, das wir nach den Angaben von Claus und Schöller[1]) über die Nitroverbindung in das o-Chlor-ana-amidochinolin überführten. Aus diesem wurde beim Ersatz der Amidogruppe durch Jod das nämliche o-Chlor-ana-jodchinolin gewonnen, das ebenfalls den Schmelzpunkt von 118° zeigt wie das oben beschriebene Produkt.

Derivate des p-Jodchinolins.

Das p-Jodchinolin haben wir ebenfalls nach den Angaben von Claus und Grau[2]) aus p-Amidochinolin über die Diazoverbindung erhalten. Die Ausbeuten sind dabei weit ungünstiger als beim o- und ana-Jodchinolin. Den Schmelzpunkt des p-Jodchinolins, den die genannten Forscher zu 88° angaben, fanden wir etwas höher, bei 91°, was auch Ullmann[3]) beobachtet hat.

p-Jod-N-methyl-chinolon,



Das p-Jodchinolinjodmethylat wurde nach der Vorschrift von Claus und Grau[2]), die diesen Stoff zuerst

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **48**, 140 ff. (1893).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **48**, 166 (1893).
[3]) Diese Annalen **332**, 80 (1904).

Digitized by Google

beschrieben haben, hergestellt. Durch Oxydation mittelst alkalischer Ferricyankaliumlösung nach Decker[1]) erhält man das Chinolon in fast quantitativer Ausbeute. Es fällt sofort in gelben Flocken aus und kann aus Alkohol oder auch aus Ligroin umkrystallisiert werden. Aus ersterem Lösungsmittel erhält man das p-Jod-N-methylchinolon in hellgelben Nadeln, aus Ligroin dagegen in kleinen, gelben Blättchen, Schmelzp. 129°.

0,1235 g gaben 0,1931 CO_2 und 0,0358 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_8JON$	Gef.
C	42,11	42,64
H	2,81	3,24

p-Jod-ana-nitrochinolin, $C_9H_5NJ^{(6)}.(NO_2)^{(5)}$.

Diese Verbindung ist bereits vor Jahren von Willgerodt und Möckel[2]) durch Nitrieren des p-Jodchinolins dargestellt worden. Die Nitrierung geht ebenfalls etwas langsamer vor sich, wie beim o-Jodchinolin, weshalb man zweckmäßig das Reaktionsgemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingießen des Nitrierungsgemisches in viel Wasser wird das Produkt als gelber, voluminöser Niederschlag gefällt. Gelbe, glänzende Nadeln aus heißem Alkohol. Schmelzpunkt, wie auch Möckel angibt, bei 164°.

0,1104 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 16° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_5JO_2N_2$	Gef.
N	9,33	9,67

Daß beim Nitrieren des p-Jodchinolins die Nitrogruppe in die ana-Stellung tritt, kann nach den zahlreichen Analogien kaum zweifelhaft sein; ein direkter Beweis dafür ist dadurch geliefert, daß sowohl aus p-Jodamidochinolin durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor wie auch aus ana-Chloramidochinolin beim Ersatz der Amidogruppe durch Jod das nämliche Chlorjodchinolin gebildet wird.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 45, 162 (1892).

[2]) K. Möckel, Inaug.-Diss. Freiburg 1901, S. 18.

Digitized by Google

p-Jod-ana-amidochinolin, $C_9H_5NJ^{(6)}.(NH_2)^{(5)}$.

Die Angabe Möckels, daß p-Jod-ana-nitrochinolin gegen Reduktionsmittel relativ große Beständigkeit zeigt, konnten wir nicht bestätigen. Wir haben das Amin durch Reduktion des Nitroderivats einerseits mit Eisenpulver und andererseits mit Zinnchlorür erhalten. Kleine, hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Tafelförmige, glänzende Krystalle aus Benzol, Schmelzpunkt beider Formen 176°.

0,1370 g gaben 0,1188 AgJ (nach Carius).

	Ber. für $C_9H_7JN_2$	Gef.
J	47,04	46,88

Acetylderivat, $C_9H_5JN.NHCOCH_3$. Löst man das Amido-p-jodchinolin in wenig trocknem Benzol, gibt einen Überschuß von Essigsäureanhydrid hinzu und läßt die Mischung im Vakuumexsiccator mehrere Stunden stehen, so scheidet sich die Acetylverbindung in bräunlichen, konzentrisch gruppierten Nadeln ab. Man löst nach dem Filtrieren und Abpressen auf Ton in wenig Alkohol und kocht zur Entfärbung kurze Zeit mit Tierkohle. Aus der filtrierten Flüssigkeit erhält man beim Eindunsten oder auf Zusatz von wenig Wasser bis zur beginnenden Trübung gelblichweiße, glänzende Nadeln, die beim Liegen an der Luft matt werden. Die Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser, Schmelzp. 197°.

0,1159 g verloren bei 110° 0,0061 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_9JON_2 + H_2O$	Gef.
H_2O	5,46	5.26

0,1500 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,2285 CO_2 u. 0,0415 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_9JON_2$	Gef.
C	42,31	41,55
H	2,89	3,10

p-ana-Dijodchinolin, $C_9H_5NJ_2^{(5,6)}$,

wird aus dem p-Jod-ana-amidochinolin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Behandlung mit Jodkalium erhalten. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Weiße, feine Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 125°. Färbt sich am Licht dunkel.

Digitized by Google

0,1033 g gaben 0,1276 AgJ.

	Ber. für $C_9H_6J_2N$	Gef.
J	66,67	66,77

p-Jod-ana-chlorchinolin, $C_9H_5NJ^{(6)}.Cl^{(5)}$.

Die Diazotierung des p-Jodamidochinolins in salzsaurer Lösung und die Sandmeyersche Reaktion mit Kupferchlorür verläuft in der Hauptsache normal und ohne jede Jodabscheidung, wenn zu starkes Erwärmen der Reaktionsflüssigkeit vermieden wird. Das Chlorjodchinolin geht schwer mit Wasserdämpfen über. Weiße, glänzende Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 141°.

0,1423 g gaben 0,1867 Halogensilber und verloren im Chlorstrom 0,0452 g.

	Ber. für C_9H_5JClN	Gef.
Cl + J	56,13	56,33
J	43,87	44,09
Cl	12,26	12,27

Aus der alkoholischen Mutterlauge scheidet sich später eine weit niedriger schmelzende Verbindung ab, die jedenfalls p-ana-Dichlorchinolin darstellt.

Um das p-Jod-ana-chlorchinolin auch auf dem umgekehrten Wege, nämlich aus ana-Chlor-p-amidochinolin zu erhalten, gingen wir vom p-Amidochinolin aus. Dieses wurde zunächst durch Bromieren in das bekannte von Meigen[1]) in seiner Konstitution genau bestimmte ana-Bromderivat übergeführt. Aus letzterem wurde nach R. Kern[2]) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure, wobei Austausch von Brom gegen Chlor erfolgt, das Chlorprodukt gewonnen. Das so erhaltene ana-Chlor-p-amidochinolin liefert mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion mittelst Jodkalium das p-Jod-ana-chlorchinolin, das mit dem oben beschriebenen vollständig übereinstimmt und ebenfalls wie dieses bei 142° schmilzt.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **73**, 248 (1906).

[2]) R. Kern, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1906, S. 6.

Digitized by Google

0,1276 g gaben 0,1675 Halogensilber und verloren im Chlorstrom 0,0401 g.

	Ber. für C_9H_5JClN	Gef.
Cl + J	56,13	56,38
J	43,87	43,64
Cl	12,26	12,44

Über das m-Amidochinolin, das in Gemeinschaft mit O. Nicodemus[1]), und über das daraus erhaltene m-Jodchinolin, welches von Ch. Lind[2]) untersucht wurde, sollen bald nähere Mitteilungen folgen. Es sei hier nur noch kurz erwähnt, daß die Angaben von Claus und Massau[3]) über m-Amidochinolin und m-Jodchinolin nicht zutreffend sind.

Die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde und ihre Stellung unter den organischen Metalloidbasen;

von *Emil Fromm.*

Mitteilung aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 10. Dezember 1912.)

Die Ähnlichkeiten der Ammoniumbasen mit den Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumbasen, ferner mit den Oxonium-, Sulfonium, Selenonium- und Telluroniumbasen, endlich mit den Jodoniumbasen sind oft betont worden. Bezeichnet man mit Md ein Metalloid, mit n

[1]) O. Nicodemus, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1907.
[2]) Ch. Lind, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1909.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 48, 174 und 179 (1893).

Digitized by Google

die Zahl der Wasserstoffatome, welche es zu binden vermag, mit R einen organischen Rest, so ist die allgemeine Formel der aufgezählten Basen $R_{n+1}MdOH$. Für die Metalloide der Stickstoffgruppe ist natürlich $n = 3$, für die der Sauerstoffgruppe $n = 2$ und für die Halogene $n = 1$. Als Anhydride der $R_{n+1}MdOH$ kann man die Verbindungen MdR_n auffassen, zu welchen von basischen Stoffen die Amine, die Phosphine und die Äther gehören.

Alle Basen der Reihen $R_{n+1}MdOH$ und R_nMd sind einsäurig, vorausgesetzt, daß sie nur ein basenbildendes Metalloidatom enthalten.

Eine zweite, fast ebenso umfangreiche Reihe von Metalloidbasen läßt sich unter der allgemeinen Formel $R_nMd(OH)_2$ zusammenfassen. Die Anhydride dieser Basen sind die R_nMdO. Obwohl einige Stoffe, welche der Hydratformel, und ziemlich viele, welche der Anhydridformel entsprechen, bekannt sind, ist diese Reihe doch bisher nie unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammengefaßt worden. Dies soll im folgenden geschehen, um so mehr als sich gezeigt hat, daß die wesentlichsten Reaktionen aller R_nMdO den folgenden drei umkehrbaren Gleichungen entsprechen:

$$R_nMd + O \rightleftharpoons R_nMdO$$

$$R_nMd + 2\,Hlg \rightleftharpoons R_nMdHlg_2$$

$$R_nMdCl_2 + H_2O \rightleftharpoons R_nMd(OH).Cl + HCl \rightleftharpoons R_nMdO + 2\,HCl$$

Die Basen der Reihe $R_nMd(OH)_2$ und ihre Anhydride R_nMdO sind zweisäurig, sofern sie nur ein basenbildendes Metalloidatom enthalten.

Zu den Basenanhydriden R_nMdO gehören:

1. Die Aminoxyde, R_3NO, die Phosphinoxyde, R_3PO, die Arsinoxyde, R_3AsO, und die Stibinoxyde, R_3SbO. Die Zusammengehörigkeit dieser Klassen von Verbindungen haben bereits Auerbach und Wolffenstein[1]) betont.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2507 (1899).

Digitized by Google

2. Die Sulfoxyde, R_2SO, die Selenoxyde, R_2SeO, und die Telluroxyde, R_2TeO, außerdem gewisse Sauerstoffverbindungen, von welchen bisher nur die Halogenderivate R_2OBr_2 bekannt sind.
3. Die Jodosoverbindungen, RJO.

Entsprechende Hydrate $R_nMd(OH)_2$ sind bisher unter den Abkömmlingen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens, Antimons und Tellurs bekannt geworden.

Da in der unten folgenden Experimentalarbeit ausschließlich von den Sulfoxyden die Rede sein wird, so sollen die Eigenschaften der Basenanhydride R_nMdO im Anschluß an die Beobachtungen besprochen werden, welche teils früher, teils in der vorliegenden Arbeit an den Sulfoxyden gemacht worden sind.

Darstellungsmethoden der Basenanhydride R_nMdO.

a) $R_nMd + O = R_nMdO.$

Die Sulfoxyde erhält man durch Oxydation der Sulfide mit Salpetersäure[1]) oder Wasserstoffsuperoxyd[2]), auch mit Chromtrioxyd: $R_2S + O = R_2SO$.

Mit Ausnahme der Abkömmlinge des Sauerstoffs und des Jods lassen sich alle übrigen Verbindungen R_nMd entsprechend oxydieren. Oxydationsmittel sind auch hier Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd und Chromtrioxyd, in einigen Fällen auch der Sauerstoff der Luft. Beispiele:

$$(C_3H_7)_3N + H_2O_2 = (C_3H_7)_3NO + H_2O.^3)$$

Eine Reihe entsprechender Oxydationen von tertiären Aminen sind außerdem beschrieben.[4])

---

[1]) Cahours, diese Annalen **139**, 354 (1866); **144**, 145 (1867).

[2]) Hinsberg, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1278 (1905).

[3]) Mamlock und Wolffenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 159 (1900) und **34**, 2499 (1901).

[4]) Wernick und Wolffenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1553 (1898). Bamberger und Tschirner, ebenda **32**, 342 u. 1882 (1899). Auerbach und Wolffenstein ebenda **32**, 2507 (1899) und **34**, 2411 (1901).

Digitized by Google

$$(C_2H_5)_3P + O = (C_2H_5)_3PO^1)$$
$$(C_2H_5)_3As + O = (C_2H_5)_3AsO^2)$$
$$(C_2H_5)_3Sb + O = (C_2H_5)_3SbO^3)$$
$$(C_2H_5)_2Se + O = (C_2H_5)_2SeO^4)$$
$$(C_2H_5)_2Te + O = (C_2H_5)_2TeO^5)$$

b) $$R_nMd + Hlg_2 = R_nMdHlg_2,$$
$$R_nMdHlg_2 + H_2O = R_nMdO + 2HHlg.$$

Man kann die Sulfoxyde auch aus den Sulfiddibromiden durch Alkalien erhalten:

$$R_2SBr_2 + 2KOH = R_2SO + H_2O + 2KBr.$$

In neuerer Zeit sind Sulfiddichloride dargestellt worden.[6]) Letztere zerfallen schon bei der Einwirkung von Wasser leicht unter Bildung von Sulfoxyden; einige neue Beispiele findet man im folgenden experimentellen Teil:

$$R_2SCl_2 + H_2O = R_2SO + 2HCl.$$

Sulfiddijodide sind zwar schon seit längerer Zeit bekannt, bisher aber noch nie in Sulfoxyde verwandelt worden, weil diese Hydrolyse nicht ganz einfach durchzuführen ist. Im experimentellen Teil wird gezeigt werden, daß diese Umwandlung mit Silberacetat gelingt:

$$R_2SJ_2 + H_2O + 2C_2H_3O_2Ag = 2AgJ + 2C_2H_4O_2 + R_2SO.$$

Auch alle anderen Verbindungen R_nMd liefern wie die Sulfide Dihalogenide. In der Mehrzahl der Fälle ist die Hydrolyse zu den entsprechenden Anhydriden R_nMdO durchgeführt worden, und zwar zum Teil durch Wasser allein, zum Teil mit Hilfe von Alkalien. Bei den Stick-

[1]) Cahours u. A. W. Hofmann, diese Annalen **104**, 1 (1857).

[2]) Landolt, diese Annalen 89, 325 (1854); vgl. auch Cahours, ebenda 112, 231 (1859).

[3]) Löwig und Schweizer, diese Annalen 75, 315 (1850); vgl. auch Michaelis und Reese, ebenda 233, 43 (1886).

[4]) Rathke, diese Annalen 152, 212 (1869); vgl. auch Krafft und Vorster, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2818 (1893); Zeiser, ebenda 28, 1670 (1895).

[5]) Demarçay, Bull. soc. chim. 40, 100 (1883).

[6]) Fries und Vogt, diese Annalen 381, 337 (1911).

Digitized by Google

stoff- und Sauerstoffderivaten ist die Spaltung noch nicht gemacht, wohl auch noch nicht versucht worden.

$(CH_3)_3N + J_2 = (CH_3)_3NJ_2$ [1])

$(C_6H_5)_3P + Cl_2 = (C_6H_5)_3PCl_2$

$(C_6H_5)_3PCl_2 + 2H_2O = (C_6H_5)_3P(OH)_2 + 2HCl =$
$(C_6H_5)_3PO + H_2O + 2HCl$ [2])

$(C_2H_5)_3As + J_2 = (C_2H_5)_3AsJ_2$

$(C_2H_5)_3AsJ_2 + 2KOH = (C_2H_5)_3AsO + H_2O + 2KJ$ [3])

$(C_6H_5)_3Sb + Cl_2 = (C_6H_5)_3SbCl_2$

$(C_6H_5)_3SbCl_2 + 2KOH = (C_6H_5)_3Sb(OH)_2 + 2KCl$ [4])

$(C_2H_5)_2O + Br_2 = (C_2H_5)_2OBr_2$ [5])

$(C_6H_5)_2Se + Br_2 = (C_6H_5)_2SeBr_2$

$(C_6H_5)_2SeBr_2 + 2KOH = (C_6H_5)_2SeO + H_2O + 2KBr$ [6])

$(C_6H_5)_2Te + Br_2 = (C_6H_5)_2TeBr_2$

$(C_6H_5)_2TeBr_2 + 2NaOH = (C_6H_5)_2TeO + H_2O + 2NaBr$ [7])

$C_6H_5J + Cl_2 = C_6H_5JCl_2$

$C_6H_5JCl_2 + H_2O = C_6H_5JO + 2HCl$ [8])

---

[1]) Remsen und Norris, Amer. chem. Journ. **18**, 90 (1896) und **20**, 51 (1898).

[2]) Michaelis u. Gleichmann, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 803 (1882); vgl. auch Crafts und Silva, Zeitschr. f. Chem. **1871**, 361.

[3]) Landolt, diese Annalen **89**, 325 (1854); vgl. auch Michaelis und La Coste, ebenda **201**, 212 und 237 (1880), sowie Michaelis und Paetow, ebenda **233**, 69 (1886).

[4]) Michaelis und Reese, diese Annalen **233**, 43 (1866); vgl. auch Löwig und Schweizer, ebenda **75**, 315 (1850); Michaelis und Genzken, ebenda **233**, 164 (1886); Löloff, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2843 (1887).

[5]) Mc. Intosh, Journ. chem. Soc. **87**, 784 (1905).

[6]) Krafft und Vorster, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2818 (1893); vgl. auch Zeiser, ebenda **28**, 1670 (1895).

[7]) Krafft und Lyons, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1768 (1894); vgl. auch Lederer, diese Annalen **391**, 332 (1912).

[8]) Willgerodt, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3494 (1892) und **26**, 357, 1307 und 1802 (1893); vgl. auch Thiele und Peter, diese Annalen **369**, 149 (1909), und viele andere Arbeiten.

Digitized by Google

Salzbildung der Basenanhydride R_nMdO.

a) *Basische Salze.*

Die Sulfoxyde verhalten sich wie Basenanhydride und reagieren mit einem oder zwei Äquivalenten Säure. Seit der Entdeckung des ersten Sulfoxydes ist bekannt, daß sich dasselbe mit einem Äquivalent Salpetersäure vereinigt: $(CH_3)_2SO + HNO_3 = (CH_3)_2S(OH).NO_3$. Im experimentellen Teil wird gezeigt werden, daß sich die Sulfoxyde in ähnlicher Art mit Salzsäure vereinigen: $R_2SO + HCl = R_2S(OH).Cl$. Ein ebensolches Oxychlorid wurde aus dem entsprechenden Dichlorid durch partielle Hydrolyse erhalten:

$$(C_7H_7)_2SCl_2 + H_2O = (C_7H_7)_2S(OH).Cl + HCl.$$

Auch die anderen Basen R_nMdO bilden Salze mit einem Äquivalent Säure, man erhält dieselben ebenso wie bei den Sulfoxyden entweder durch Addition von Säure an das Oxyd, oder durch partielle Hydrolyse eines Salzes mit zwei Äquivalenten Säure:

$(CH_3)_3NO + HJ = (CH_3)_3N(OH)J$ [1])

$(C_2H_5)_3PO + HBr = (C_2H_5)_3P(OH).Br$ [2])

$(C_6H_5)_3P(NO_3)_2 + H_2O = (C_6H_5)_3P(OH).NO_3 + HNO_3$ [3])

$(C_6H_5.CH_2)_3AsO + HCl = (C_6H_5.CH_2)_3As(OH).Cl$ [4])

$(CH_3.C_6H_4)_3SbO + CH_3.COOH = (CH_3.C_6H_4)_3Sb(OH).OOC.CH_3$ [5])

$(CH_3)_2SeO + HNO_3 = (CH_3)_2Se(OH).NO_3$ [6])

---

[1]) Hantzsch und Hilland, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2058 (1898); vgl. auch Wernick und Wolffenstein, ebenda **31**, 1553 (1898); Bamberger und Tschirner, ebenda **32**, 342 (1899).

[2]) Crafts und Silva, Zeitschr. f. Chem. **1871**, 361.

[3]) Michaelis und v. Soden, diese Annalen **229**, 306 (1885).

[4]) Michaelis und Paetow, diese Annalen **233**, 69 (1886); vgl. auch Michaelis und La Coste, ebenda **201**, 237 (1880).

[5]) Michaelis und Genzken, diese Annalen **242**, 164 (1887).

[6]) C. Loring Jackson, diese Annalen **179**, 1 (1875); vgl. auch Rathke, ebenda **152**, 212 (1860).

Digitized by Google

$(CH_3)_2TeO + HNO_3 = (CH_3)_2Te(OH).NO_3$ [1])
$(C_6H_5)_2TeCl_2 + H_2O = (C_6H_5)_2Te(OH).Cl + HCl$ [2])
$C_{10}H_7JO + HNO_3 = C_{10}H_7J(OH).NO_3$ [3])

b) *Neutrale Salze.*

Während die Sulfoxyde sich mit Salzsäure nur unter Addition eines Äquivalentes vereinigen, setzen sie sich mit Brom- und Jodwasserstoff unter Abspaltung von Wasser und Aufnahme zweier Äquivalente der Säuren um:

$$R_2SO + 2HBr = H_2O + R_2SBr_2.$$

Die Sulfiddibromide und -jodide, welche so entstehen, sind identisch mit denen, welche man durch die Einwirkung der Halogene auf die Sulfide erhält. Auch viele andere Glieder der Reihe R_nMdO bilden mit zwei Äquivalenten von Säuren direkt Salze:

$(C_6H_5)_3PO + 2HNO_3 = (C_6H_5)_3P(NO_3)_2 + H_2O$ [4])
$(C_6H_5.CH_2)_3AsO + 2HJ = (C_6H_5.CH_2)_3AsJ_2 + H_2O$ [5])
$(C_6H_5)_3SbO + 2HNO_3 = (C_6H_5)_3Sb(NO_3)_2 + H_2O$ [6])
$(C_6H_5)_2SeO + 2HCl = (C_6H_5)_2SeCl_2 + H_2O$ [7])
$(CH_3O.C_6H_4)_2Te(OH)_2 + 2HBr = (CH_3O.C_6H_4)_2TeBr_2 + 2H_2O$ [8])
$C_{10}H_7JO + 2C_2H_4O_2 = C_{10}H_7J(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ [9])

Viele andere Dihalogensalze der Basenanhydride R_nMdO sind aus den Verbindungen MdR_n durch Ein-

[1]) Demarçay, Bull. soc. chim. **40**, 100 (1883).

[2]) Lederer, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2288 (1911) und diese Annalen **391**, 332 (1912); vgl. auch Wöhler, ebenda **84**, 70 (1852).

[3]) Willgerodt und Schloesser, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 695 (1900); vgl. auch Willgerodt u. Howells, ebenda **33**, 844 (1900).

[4]) Michaelis uud v. Soden, diese Annalen **229**, 306 (1885).

[5]) Michaelis und Paetow, diese Annalen **233**, 69 (1886).

[6]) Michaelis und Reese, diese Annalen **233**, 43 (1886); vgl. auch Löwig und Schweizer, ebenda **75**, 315 (1850).

[7]) Krafft und Vorster, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2818 (1893); vgl. auch Jackson, diese Annalen **179**, 1 (1875); Rathke, ebenda **152**, 212 (1869) und Zeiser, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1670 (1895).

[8]) Rust, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2828 (1897); vgl. auch Demarçay, Bull. soc. chim. **40**, 100 (1883).

[9]) Willgerodt u. Schlösser, Ber. d. d. chem. **33**, 695 (1900).

Digitized by Google

wirkung von Halogen erhalten worden. Hierher gehören besonders die bereits erwähnten Verbindungen $(CH_3)_3NJ_2$ und $(C_2H_5)_2OBr_2$.

Die Salze der Sulfoxyde, sowohl die mit einem Äquivalent als auch die mit zwei Äquivalenten Säure, zerfallen hydrolytisch in Sulfoxyde und Säuren:

$$R_2S(OH)Cl + H_2O = R_2SO + HCl + H_2O$$

und

$$R_2SBr_2 + H_2O = R_2SO + 2HBr.$$

Dabei hängt es sowohl von der Art des Sulfoxydes als ganz besonders von der Art der Säuren ab, ob dieser Zerfall rasch und leicht oder nur langsam und schwer verläuft. Die Chloride zerfallen hydrolytisch am leichtesten, die Bromide schwerer, die Jodide am schwersten. Beispiele hierfür sind im experimentellen Teil zu finden.

Daß auch die Salze der anderen Basenanhydride R_nMdO hydrolytisch gespalten werden, ist bereits erwähnt worden.

Dissoziationsreaktionen.

a) *Dissoziation der neutralen Salze,*

$$R_nMdCl_2 = R_nMd + Cl_2.$$

Außer der Hydrolyse können die Sulfoxydsalze auch einer Dissoziation unterliegen. Bei den Dihalogeniden verläuft dieselbe zweifellos nach der Gleichung:

$$R_2S(Hlg)_2 = R_2S + 2Hlg.$$

Das Halogen, welches bei einer solchen Zersetzung abgespalten wird, ist meist sehr aktiv und wirkt dann substituierend auf den organischen Rest. Ein sehr schönes Beispiel dieser Art haben Fries und Vogt[1]) beschrieben. Sie finden, daß das Diphenylsulfiddichlorid, $(C_6H_5)_2SCl_2$, sich unter Bildung von Monochlordiphenylsulfid, Dichlordiphenylsulfid und Diphenylsulfid zersetzt.

$$(C_6H_5)_2SCl_2 = Cl.C_6H_4.S.C_6H_5 + HCl$$

$$2(C_6H_5)_2SCl_2 = (C_6H_5)_2S + (ClC_6H_4)_2S + 2HCl$$

Für beide Gleichungen findet man in den Reihen

[1]) Diese Annalen 381, 341 (1911).

Digitized by Google

der übrigen Basenanhydride MdR_nO leicht Analogien. A. Weber[1]) hat beobachtet, daß bei der Einwirkung von Brom und Jod auf Dimethylanilin Brom- bzw. Joddimethylanilin entsteht. Man darf auch hier wohl ohne weiteres annehmen, daß bei dieser Reaktion in erster Phase Dimethylanilindihalogenid, $C_6H_5.NJ_2(CH_3)_2$, entsteht und daß diese Verbindung alsbald dissoziiert:

$$C_6H_5.NJ_2(CH_3)_2 = JC_6H_4.N(CH_3)_2, HJ.$$

Diphenylseleniddichlorid und -bromid zerfallen nach Krafft und Lyons[2]) beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in Dihalogendiphenylselenide:

$$2(C_6H_5)_2SeCl_2 = (C_6H_5)_2Se + (Cl.C_6H_4)_2Se + 2HCl.$$

Endlich sind eine Reihe von Beobachtungen bekannt geworden, nach denen auch die Jodidchloride der entsprechenden Dissoziation unterliegen; so findet Keppler[3]), daß Phenyljodidchlorid sich in p-Chlorjodbenzol umlagert:

$$C_6H_5.JCl_2 = Cl.C_6H_4.J + HCl.$$

Ist die Geschwindigkeit der Dissoziation eines Sulfiddihalogenides größer als die seiner Hydrolyse, so kann es geschehen, daß beim Versuch, ein solches Dihalogenid mit Alkali oder Silberacetat zu spalten, statt des zu erwartenden Sulfoxydes das entsprechende Sulfid entsteht. Im experimentellen Teil werden einige solche Fälle aufgeführt, z. B.:

$$(C_6H_5.CH_2)_2SJ_2(+ KOH) = (C_6H_5.CH_2)_2S + 2J(+ KOH).$$

Auch für diesen Fall ist ein Analogon aus der Reihe der anderen R_nMdO bereits bekannt, da Löloff[4]) beobachtet hat, daß ein Stibindibromid bei der Einwirkung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 715 (1875) und **10**, 765 (1877).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1764 (1894).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1136 (1898); vgl. auch Jannasch und Hinterskirch, ebenda **31**, 1710 (1898); Willgerodt, Journ. prakt. Chem. **59**, 201 (1899), Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 592 und 1903 (1894); Caldwell und Werner, Journ. chem. Soc. **91**, 240 und 528 (1907).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2834 (1897).

Digitized by Google

von Kalilauge das Stibin zurückliefert statt das betreffende Oxyd zu bilden:

$$(C_2H_5O.C_6H_4)_3SbBr_2(+ KOH) = (C_2H_5O.C_6H_4)_3Sb + 2Br(+ KOH).$$

b) *Dissoziation der R_nMdO und der $R_nMd(OH).Cl$.*

Nach Krafft und Vorster zerfällt das Diphenylselenoxyd beim Erhitzen unter Abspaltung von Diphenylselenid[1]): $(C_6H_5)_2SeO = (C_6H_5)_2Se + O$.

Ganz entsprechend zerfällt das Dimethylanilinoxyd nach Bamberger und Tschirner beim Erhitzen[2]): $C_6H_5.NO(CH_3)_2 = C_6H_5.N(CH_3)_2 + O$.

Der bei einer solchen Dissoziation abgespaltene Sauerstoff ist sehr aktiv und wirkt oxydierend auf die organischen Reste, so finden die genannten Autoren unter den Zerfallsprodukten des Dimethylanilinoxyds Dimethyl-o-aminophenol, $HO.C_6H_4N(CH_3)_2$, welches als Oxydationsprodukt des Dimethylanilins aufgefaßt werden kann. Auch Jodosoverbindungen dissoziieren unter Abspaltung von aktivem Sauerstoff[3]): $C_6H_5JO = C_6H_5J + O$.

Auch in diesem Falle wirkt der abgespaltene Sauerstoff oxydierend und verwandelt einen Teil der Jodosoverbindung in das Jododerivat: $C_6H_5JO + O = C_6H_5JO_2$.

Diese Betrachtungsweise schafft eine Aufklärung für eine vor längerer Zeit gemeinsam mit Achert[4]) gemachte Beobachtung. Bei der Zersetzung des Benzylsulfoxyds durch Hitze fanden wir neben anderen Spaltungsprodukten *Benzaldehyd*. Es will scheinen, als ob der Benzaldehyd den analogen Umständen seine Entstehung verdanke wie das Dimethylaminophenol und das Jodobenzol, d. h. daß er ein Oxydationsprodukt eines Benzylrestes ist und daß der Oxydationssauerstoff aus der Dissoziation des Benzylsulfoxydes stammt: $(C_7H_7)_2SO = (C_7H_7)_2S + O$.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2818 (1893).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 342 und 1882 (1899).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1309 (1893).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 544 (1903).

Digitized by Google

Benzaldehyd hat auch Smythe[1]) unter den Stoffen gefunden, welche durch die Zersetzung des Benzylsulfoxyds mit gasförmiger Salzsäure entstehen. Im experimentellen Teil dieser Artbeit wird nun aber gezeigt werden, daß das erste Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Benzylsulfoxyd das Oxychlorid, $(C_7H_7)_2S(OH).Cl$, ist. Aus dieser Verbindung muß also der Benzaldehyd entstanden sein. Es liegt nahe, auch hier eine Dissoziation anzunehmen:

$$(C_6H_5.CH_2)_2S(OH).Cl = (C_6H_5.CH_2)_2S + O + HCl,$$

und sich dann vorzustellen, daß der naszierende Sauerstoff einen Benzylrest zum Benzaldehyd oxydiert habe.

Die Muttersubstanzen der Basenanhydride R_nMdO.

Ersetzt man in der allgemeinen Formel das R durch H, so kommt man zu der Formel H_nMdO der Muttersubstanzen. Die Muttersubstanz der Jodosoverbindungen wäre der Jodosowasserstoff H.J:O, dessen tautomere Form in der unterjodigen Säure HO.J vorliegt. Daß auch das basische Tautomere H.J:O existiert, ist durch die Beobachtungen von Skrabal und Buchta wahrscheinlich worden, welche fanden[2]), daß die unterjodige Säure sich wie ein Basenanhydrid verhält. Demnach existiert die Muttersubstanz der Jodosoverbindungen in zwei tautomeren Formen, deren eine basisch, deren andere sauer ist.

Auch die Muttersubstanz der Aminoxyde existiert in zwei tautomeren Formen, welche allerdings beide basisch sind. Die von den Aminoxyden abgeleitete Verbindung ist das Ammoniakoxyd, $H_3N:O$, ihre tautomere Form ist das Hydroxylamin, $H_2N.OH$. Daß das Hydroxylamin auch in der tautomeren Form $H_3N:O$ reagieren kann, geht aus den Untersuchungen von Hantzsch und Hilland einerseits und von Mamlock und Wolffen-

[1]) Journ. chem. Soc. **1909**, 349.

[2]) Chem.-Zeitung **33**, 1184 und 1193 (1909).

Digitized by Google

stein andererseits hervor: denn die ersteren erhielten bei der Methylierung[1]), die letzteren bei der Propylierung[2]) von Hydroxylamin Trimethyl- bzw. Tripropylaminoxyd. Der Unterschied der beiden tautomeren Formen des Hydroxylamins ist übrigens im Chlorhydrat bereits verschwunden, da $H_3N(OH).Cl$ das Chlorhydrat beider Hydroxylamine darstellt. So ist auch $C_6H_5.NH_2(OH).Cl$ das Chlorhydrat beider tautomerer Formen des Phenylhydroxylamins. Die bekannte Umwandlung des Phenylhydroxylamins in saurer Lösung zu p-Aminophenol könnte dann im Sinne der obigen Dissoziation ausgelegt werden:

$$C_6H_5.NH_2(OH).Cl = C_6H_5.NH_2 + O + HCl = HO.C_6H_5.NH_2, HCl.$$

Da die R_nMdO *zwei*säurige Basen sind, so sollte sich dasselbe auch für die tautomeren Hydroxylamine $H_3N{:}O$ ergeben. Es ist indessen bekanntlich noch kein Salz eines Hydroxylamins mit zwei Äquivalenten einer Säure beschrieben worden. Man findet jedoch Andeutungen, daß solche Salze als Zwischenprodukte bei gewissen Reaktionen auftreten können. Beilstein und Kuhlberg[3]), Jannasch[4]), Fittig[5]) und vor allem Kock[6]) haben gezeigt, daß bei manchen Reduktionen von Nitroverbindungen zumal mit Zink und Salzsäure neben den erwarteten einfachen Aminen gechlorte Amine gebildet werden. So entstehen neben Anilin nicht unerhebliche Mengen p-Chloranilin. Auch hier liegt nun die Annahme nahe, daß bei der Reduktion Phenylhydroxylamin als Zwischenprodukt entsteht und in der tautomeren Form mit *zwei* Äquivalenten Salzsäure ein Salz bildet:

$$C_6H_5.NH_2{:}O + 2HCl = H_2O + C_6H_5NH_3(Cl)_2.$$

Dieses Salz würde wie die oben erwähnten neu-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**. 2058 (1898).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2499 (1901).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 661 (1869).
[4]) Diese Annalen **176**, 55 (1874).
[5]) Ber. d. d. chem Ges. **7**, 1175 (1874); **8**, 15 (1875).
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1567 (1887).

Digitized by Google

tralen Salze der Aminoxyde dissoziieren und sich so in Chloranilin verwandeln:

$$C_6H_5.NH_2(Cl)_2 = C_6H_5.NH_2 + Cl_2 = Cl.C_6H_4.NH_2.HCl.$$

Die Muttersubstanz der Sulfoxyde $H_2S{:}O$ und ihr Tautomeres HO.SH sind bisher nicht bekannt. Sie sollten in ihren Eigenschaften zwischen der unterjodigen Säure und dem Hydroxylamin stehen. Anthrachinonderivate beider Formen hat Fries vor kurzem beschrieben:[1])

$$C_{14}H_7O_2.S.OCH_3 \quad \text{und} \quad C_{14}H_7O_2.\overset{\displaystyle SO}{\underset{\displaystyle CH_3}{\cdot}}$$

Die basischen Eigenschaften der Disulfoxyde.

Wie die Sulfoxyde aus den Sulfiden, entstehen auch die Disulfoxyde aus den Disulfiden durch Oxydation, z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd:

$$R.S.S.R + 2O = R.SO.SO.R.$$

Es lag nahe zu versuchen, ob auch den Disulfoxyden die Eigenschaften von Basenanhydriden zukämen. Das ist nun auch der Fall. Benzyldisulfid wird durch Halogene in Tetrahalogenide verwandelt.

$$C_7H_7.S.S.C_7H_7 + 2Hlg_2 = C_7H_7.SHlg_2.SHlg_2.C_7H_7.$$

Die Tetrahalogenide lassen sich gleichfalls hydrolytisch spalten und liefern dabei Disulfoxyde:

$$C_7H_7.SBr_2.SBr_2.C_7H_7 + 2H_2O = 4HBr + C_7H_7.SO.SO.C_7H_7.$$

Umgekehrt werden die Disulfoxyde durch Halogenwasserstoff wieder in Tetrahalogenide verwandelt, z. B.

$$C_7H_7.SO.SO.C_7H_7 + 4HJ = C_7H_7.SJ_2.SJ_2.C_7H_7 + 2H_2O.$$

Eine andere Art der Einwirkung von Halogenen auf organische Disulfide beobachten Zincke[2]), Fries[3]), Zincke und Dahm[4]), sowie Zincke und Krüger.[5])

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2967 (1912).
[2]) Diese Annalen **391**, 55 (1912).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2965 (1912).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3457 (1912).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3468 (1912).

Digitized by Google

Sie erhalten dabei Arylschwefelchloride, Ar.S.Cl, das sind Spaltungsprodukte der Disulfide von der halben Molekulargröße derselben. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß auch in diesen Fällen zuerst Tetrahalogenide der Disulfide entstehen, aber zu labil sind, um isoliert zu werden und sich daher sofort zu jenen Arylschwefelchloriden aufspalten. Erwähnenswert mag dabei noch erscheinen, daß gerade das o-Nitrophenyldisulfid leicht das o-Nitrophenylschwefelchlorid liefert, da, wie sogleich gezeigt werden soll, sich auch die nitrierten Monosulfide etwas anders als die nicht nitrierten verhalten.

Experimenteller Teil.

(Nach Arbeiten von *Fritz Schäfer*, *Aquila Forster* und *Boris v. Scherschewitzki*.)

I. Sulfide und Sulfoxyde, welche keine Halogenide liefern.

K. Fries und W. Vogt haben jüngst gezeigt[1]), daß Diphenylsulfid sowohl Chlor wie Brom am Schwefel addiert. Damit ist natürlich die Ansicht hinfällig geworden, welche Fromm und Raiziss ausgesprochen haben[2]), daß Sulfide, deren Schwefel bitertiär gebunden ist, Brom nicht mehr addieren. Es muß also eine andere, unbekannte Ursache sein, welche in einigen Fällen die Addition von Halogenen an organisch gebundenen Schwefel verhindert. Außer dem p-Tolylsulfid, von welchem in der Arbeit von Fromm und Raiziss die Rede war, addieren eine Reihe von nitrierten Sulfiden gleichfalls Brom nicht; nämlich *o- und p-Nitrothiophenolbenzyläther*, $NO_2.C_6H_4.S.CH_2.C_6H_5$, *o-p-Dinitrophenylbenzylsulfid*, $(NO_2)_2$-$C_6H_3.S.CH_2.C_6H_5$, *Dinitrophenylmethylsulfid (Dinitrothioanisol)*, $(NO_2)_2C_6H_3.S.CH_3$, und *o-Dinitrodiphenyldithioäthan*, $NO_2.C_6H_4.S.CH_2.CH_2.S.C_6H_4.NO_2$. Der p-Nitrothiophenolbenzyläther wird durch Brom in p-Dinitrodiphenyldisulfid gespalten, die anderen Stoffe werden von Brom bei

[1]) Diese Annalen **381**, 337 (1911).

[2]) Diese Annalen **374**, 90 (1910).

Digitized by Google

niederer Temperatur überhaupt nicht verändert, nur das Dinitrophenylbenzylsulfid wird in Chloroformlösung von Brom auch bei niederer Temperatur angegriffen; dabei entsteht aber nicht ein Additionsprodukt, sondern ein Substitutionsprodukt. Auch bei guter Kühlung entwickelt sich bei dieser Reaktion sofort Bromwasserstoff und man erhält ein *Bromdinitrophenylbenzylsulfid*, gelbe, ansehnliche Nadeln aus Chloroform. Schmelzp. 104°.

0,1166 g gaben 0,0598 AgBr und 0,0770 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{13}H_9O_4N_2BrS$	Gef.
Br	21,67	21,83
S	8,66	9,05

Die gesuchten Bromadditionsprodukte kann man auch nicht auf dem Umwege über die entsprechenden Sulfoxyde erhalten: denn *o-* und *p-Nitrophenylbenzylsulfoxyd*, $NO_2.C_6H_4.SO.CH_2.C_6H_5$, *o-p-Dinitrophenylbenzylsulfoxyd*, $(NO_2)_2C_6H_3.SO.CH_2.C_6H_5$, *o-p-Dinitrophenylmethylsulfoxyd*, $(NO_2)_2C_6H_3.SO.CH_3$, endlich auch *o-Dinitrodiphenyldisulfoxyäthan*, $NO_2.C_6H_4.SO.CH_2.CH_2.SO.C_6H_4.NO_2$, bleiben sämtlich bei der Behandlung mit Bromwasserstoff in kalter Chloroformlösung unverändert.

Während, wie eben gezeigt, durch die Anwesenheit der Nitrogruppen die Addition von Brom an den Schwefel verhindert wird, ist dies bei der Anwesenheit von Acetaminogruppen nicht der Fall. Reduziert man z. B. das o-Dinitrodiphenyldithioäthan, welches Brom nicht addiert, zu dem entsprechenden Diamin und verwandelt man das letztere in eine Diacetylverbindung[1]), so erhält man einen Stoff, welcher seinerseits leicht Brom addiert und dessen Sulfoxyd auch mit Bromwasserstoff reagiert.

o-Diacetaminodiphenyldithioäthantetrabromid,

$CH_3.CO.NH.C_6H_4.SBr_2.CH_2.CH_2.SBr_2.C_6H_4.NH.CO.CH_3$.

Zu 0,5 g o-Diacetaminodiphenyldithioäthan in 10 ccm Chloroform, welche mit einer Kältemischung gekühlt

[1]) Vgl. diese Annalen 394, 333 (1912).

Digitized by Google

werden, läßt man eine Lösung von 0,2 ccm Brom in wenig Chloroform tropfen. Körnige, orangefarbige, sehr unbeständige Krystalle, Schmelzp. 60—61°, welche beim Liegen an der Luft sich in ein schmieriges Produkt verwandeln.

0,1146 g gaben 0,1286 AgBr und 0,0772 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2Br_4$	Gef.
Br	47,05	47,75
S	9,41	9,25

o-Diacetaminodiphenyldisulfoxyäthan,

$CH_3.CO.NH.C_6H_4.SO.CH_2.CH_2.SO.C_6H_4.NH.CO.CH_3$.

Bei der Behandlung mit lauwarmem oder kaltem Wasser entfärbt sich das Tetrabromid rasch. Man erhält weiße Nädelchen aus Eisessig, Schmelzp. 214° des bereits beschriebenen (a. a. O.) Disulfoxyds.

0,1428 g gaben 0,2889 CO_2 und 0,0676 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_4N_2S_2$	Gef.
C	55,1	55,18
H	5,1	5,26

Dasselbe Diacetaminodiphenyldisulfoxäthan, Schmelzpunkt 214°, erhält man nach dem Verfahren von Hinsberg durch Oxydation des Diacetaminodiphenyldithioäthans mit Wasserstoffsuperoxyd.

Leitet man in eine abgekühlte Lösung des Disulfoxyds in Chloroform trocknen Bromwasserstoff ein, so fällt augenblicklich das orangegelbe Tetrabromid, Schmelzpunkt 60—61°, wieder aus:

$R.SO.CH_2.CH_2.SO.R + 4HBr = 2H_2O + R.SBr_2.CH_2.CH_2.SBr_2.R$.

II. Chloride, Bromide und Jodide von Sulfiden.

Benzylsulfiddichlorid, $C_6H_5.CH_2.SCl_2.CH_2.C_6H_5$.

Man leitet in eine eiskalte Petrolätherlösung von Benzylsulfid trocknes Chlor ein und erhält eine voluminöse weiße Fällung des Dichlorids, welches sehr unbeständig ist, so daß es nur analysiert werden kann, indem man seine Zersetzung durch Wasser verfolgt. Mit

Digitized by Google

Wasser setzt sich das Dichlorid nämlich augenblicklich zu Salzsäure und Benzylsulfoxyd um:

$$C_6H_5.CH_2.SCl_2.CH_2.C_6H_5 + H_2O = 2HCl + C_6H_5.CH_2.SO.CH_2.C_6H_5.$$

Das bei einer solchen Zersetzung gewonnene *Benzylsulfoxyd* schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur bei 133° und gibt auch die für diesen Stoff berechneten Werte:

0,1256 g gaben 0,3352 CO_2 und 0,0699 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}SO$	Gef.
C	73,04	72,78
H	6,08	6,23

Zur Analyse wurde das Dichlorid sofort nach der Darstellung, nicht gewogen, in viel reines Wasser gebracht und aufgekocht. Beim Erkalten scheidet sich der größte Teil des Benzylsulfoxyds als weiße Masse ab. Man filtriert dieses auf ein gewogenes Filter und trocknet zur Gewichtskonstanz. Im Filtrat bestimmt man die Salzsäure mit Silbernitrat. Da das Benzylsulfoxyd auch in kaltem Wasser etwas löslich ist, wird das Filtrat von der Chlorbestimmung mit Äther erschöpft und so noch eine kleine Menge von Sulfoxyd gewonnen, welche zu der erstgewonnenen hinzugerechnet wird:

Gefunden wurden auf diese Art 0,2568 g AgCl und 0,2224 g Benzylsulfoxyd, entsprechend 0,2756 g Benzylsulfiddichlorid.

	Ber. für $C_{14}H_{14}SCl_2$	Gef.
Cl	24,91	23,04

In Anbetracht der besonders starken Zersetzlichkeit der Substanz und der nicht sehr vollkommenen Untersuchungsmethode mußte man sich mit dieser Genauigkeit der Chlorbestimmung zufrieden geben.

Benzylsulfiddibromid, $C_6H_5.CH_2.SBr_2.CH_2.C_6H_5$.

Das Dibromid wurde bereits von Fromm und Raiziss[1]) in Chloroformlösung dargestellt. Eine bessere Ausbeute erhält man in Petrolätherlösung. Der Stoff

[1]) Diese Annalen **374**, 90 (1910).

Digitized by Google

schmilzt bei 55°, ist viel beständiger als das Dichlorid, zerfällt aber doch auch bei der Berührung mit Wasser in Sulfoxyd und Bromwasserstoffsäure. Auch in Abwesenheit von Wasser zersetzt sich das Dibromid allmählich.

Benzylsulfiddijodid, $C_6H_5.CH_2.SJ_2.CH_2.C_6H_5$.

Heiße Lösungen von 2 g Benzylsulfid und 2,5 g Jod in je 10 ccm Eisessig werden allmählich vereinigt und 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Der dunkle Niederschlag, welcher sich beim Erkalten der Lösung abscheidet, wird mit Wasser gewaschen und auf einem Tonteller abgepreßt. Violettrote Krystalle vom Schmelzpunkt 64—65°.

0,1040 g gaben 0,1042 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{14}SJ_2$	Gef.
J	54,25	54,16

Dasselbe Produkt erhält man auch aus Petroläther-lösung.

Wie alle bisher beschriebenen Sulfidjodide ist auch dieses recht beständig. Nach einjährigem Aufbewahren ist es kaum zersetzt, an verdünnte Natronlauge gibt es allerdings sein Jod ab, indessen ohne Hydrolyse, so daß Benzylsulfid zurückgebildet wird.

Während die hydrolytische Umwandlung der Sulfidbromide sehr einfach ist und die der Chloride spielend leicht verläuft, ist eine solche bei einem der bisher bekannten Sulfidjodide noch nicht durchgeführt worden. Es gelingt indessen in der Regel leicht, diese Spaltung zu erreichen, wenn man Silberacetat als spaltendes Mittel verwendet.

Läßt man zu einer Eisessiglösung des Dijodids eine verdünnte wäßrige Lösung von Silberacetat fließen, so verschwindet die dunkle Färbung der Lösung und Jodsilber scheidet sich gleichzeitig mit dem *Benzylsulfoxyd* aus. Durch Extraktion des Niederschlages mit Alkohol

Digitized by Google

kann man die organische Substanz gewinnen. Sie schmilzt in Übereinstimmung mit früheren Angaben bei 133°.

0,1390 g gaben 0,1390 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{14}OS$	Gef.
S	13,91	13,78

Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Benzylsulfoxyd.

Es ist schon mehrfach beobachtet worden, daß Sulfoxyde mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure sich in die Dihalogenide zurückverwandeln. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Sulfoxyde hat man bisher indessen immer nur Spaltungen beobachtet.[1]) In einem besonderen Falle hat allerdings Herrmann gefunden[2]), daß sich beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Benzollösung von Benzylsulfoxyd eine krystallisierte Verbindung bildet, welche er allerdings nicht analysiert hat. Deshalb wurde dieser Stoff nach den Angaben Herrmanns wieder hergestellt; auf einem Tonteller abgepreßt zeigte er den Schmelzp. 90°, war weiß und etwas beständiger als das oben erwähnte Dichlorid.

0,1376 g gaben 0,0722 AgCl und 0,1170 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{15}OClS$	Gef.
Cl	13,30	12,97
S	12,40	11,67

Demnach verläuft die Reaktion des Sulfoxyds mit Chlorwasserstoffsäure nach der folgenden Gleichung:

$$(C_6H_5.CH_2)_2SO + HCl = (C_6H_5.CH_2)_2S\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}.$$

Man hat augenscheinlich in dieser Reaktion die erste Stufe der Salzbildung vor sich, deren die Sulfoxyde fähig sind. Das so entstandene *Benzylsulfoxychlorid* vereinigt sich auch bei weiterer Zuleitung von Chlorwasserstoff nicht mehr mit demselben, dagegen gibt es den seinigen beim Stehen an der Luft, rascher bei der Berührung mit

[1]) Vgl. z. B. Smythe, Journ. chem. Soc. **1909**, 349.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3813 (1906).

Digitized by Google

Wasser oder im Vakuum ab und verwandelt sich in Benzylsulfoxyd zurück.

Einmal wurde dieser Stoff unter nicht genau festzustellenden Bedingungen aus dem Benzylsulfiddichlorid beim Stehen an der Luft erhalten. Im übrigen ist das Benzylsulfoxychlorid augenscheinlich diejenige Verbindung, deren Spaltungsprodukte von Smythe (a. a. O.) studiert worden sind, als er sich mit den Produkten der Einwirkung von Salzsäure auf Benzylsulfoxyd befaßte.

Während Chlorwasserstoffsäure, wie eben gezeigt worden ist, das Benzylsulfoxyd nur in ein „basisches" Salz verwandelt, wird das Sulfoxyd von Brom- und Jodwasserstoffsäure in die neutralen Salze übergeführt. Fromm und Raiziss haben bereits beobachtet[1]), daß aus Benzylsulfoxyd und Bromwasserstoffgas *Benzylsulfiddibromid*, Schmelzp. 53—54°, entsteht. Die in jener Arbeit fehlende Analyse sei hier nachgeholt:

0,2340 g gaben 0,2320 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{14}Br_2S$	Gef.
Br	42,78	42,20

Leitet man endlich in eine eisgekühlte Chloroformlösung von Benzylsulfoxyd sorgfältig getrockneten Jodwasserstoff, so erhält man leicht das oben beschriebene *Benzylsulfiddijodid*, weinrote Tafeln aus Petroläther, Schmelzp. 63—64°.

0,1382 g gaben 0,1376 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{14}J_2S$	Gef.
J	54,25	53,42

So läßt sich also das Benzylsulfid durch die Halogene in die drei Dihalogenide überführen, von welchen das Chlorid am wenigsten, das Jodid am meisten Widerstand gegen hydrolysierende Mittel zeigt. Umgekehrt kann man das Benzylsulfoxyd leicht in das Dijodid und das Dibromid zurückverwandeln. Bei dem Versuch, das Dichlorid aus dem Sulfoxyd wieder zu erhalten, bekommt

[1]) Diese Annalen 374, 90 (1910).

Digitized by Google

man indessen nur ein basisches Oxychlorid. Eine ganz analoge Reihe von Umwandlungen konnte man beim Dibenzyldithioäthan[1]) beobachten.

Dibenzyldithioäthan-tetrabromid,

$C_6H_5.CH_2.SBr_2.CH_2.CH_2.SBr_2.CH_2.C_6H_5$.

0,3 g Dibenzyldithioäthan in wenig trocknem Chloroform werden in einer Kältemischung mit 0,12 ccm Brom in wenig Chloroform langsam versetzt. Beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe scheidet sich ein orangeroter Niederschlag ab, welcher sofort auf einen Tonteller gestrichen und analysiert werden muß, da er sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und sich mit derselben umsetzt. Das Tetrabromid schmilzt bei 84°.

0,1662 g gaben 0,2140 AgBr und 0,1334 $BaSO_4$.
0,2635 g „ 0,3334 AgBr und 0,2124 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{18}S_2Br_4$	Gef.	
Br	53,85	54,79	53,84
S	10,8	11,02	11,05

Beim Liegen des Tetrabromids an der feuchten Luft, rascher beim Schütteln desselben mit warmem Wasser verwandelt es sich in das bereits bekannte *Dibenzyldisulfoxyäthan*, $C_6H_5.CH_2.SO.CH_2.CH_2.SO.CH_2.C_6H_5$, Schmelzp. 198°.

0,1262 g gaben 0,1946 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_2S_2$	Gef.
S	20,90	21,17

Wird dagegen Dibenzyldisulfoxyäthan, in Chloroform suspendiert, bei guter Kühlung mit Bromwasserstoff behandelt, so verwandelt es sich rückwärts in Dibenzyldithioäthantetrabromid, Schmelzp. 84°.

0,1468 g gaben 0,1755 CO_2 und 0,0420 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{18}Br_4S_2$	Get.
C	32,32	32,6
H	3,03	3,17

[1]) Vgl. Fromm, Benzinger und Schäfer, diese Annalen **394**, 333 (1912).

Digitized by Google

Dibenzyldithioäthantetrajodid,

$C_6H_5.CH_2.SJ_2.CH_2.CH_2.SJ_2.CH_2.C_6H_5$.

Der Stoff entsteht in der Kälte aus dem Dibenzyldithioäthan und Jod in Chloroformlösung, besser aus kochenden Eisessiglösungen beider Komponenten. Glänzende, weinrote Nadeln aus Alkohol oder Eisessig, Schmelzp. 94°, leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton.

0,1566 g gaben 0,1881 AgJ und 0,0962 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{18}S_2J_4$	Gef.
J	64,93	64,9
S	8,2	8,43

Dibenzyldithioäthantetrachlorid,

$C_6H_5.CH_2.SCl_2.CH_2.CH_2.SCl_2.CH_2.C_6H_5$.

Leitet man gut getrocknetes, eiskaltes Chlor in eine eiskalte Petrolätherlösung von Dibenzyldithioäthan ein, so fällt das Tetrachlorid als eine weiße, sehr unbeständige Krystallmasse aus. Mit Wasser zerfällt das Tetrachlorid sofort in Salzsäure und Dibenzyldisulfoxyäthan, Schmelzpunkt 198°. Auch in diesem Falle benutzt man diesen Zerfall zur Analyse des Tetrachlorids, nur wird das gebildete Disulfoxyäthan dem Wasser diesmal praktisch mit Chloroform entzogen.

Aus einer nicht gewogenen Menge des Tetrachlorids wurden erhalten 0,4287 g AgCl und 0,2304 Dibenzyldisulfoxyäthan, entspr. 0,3132 g des Tetrachlorids.

	Ber. für $C_{16}H_{18}S_2Cl_4$	Gef.
Cl	34,14	33,86

Dibenzyldithioäthandioxydichlorid,

$C_6H_5.CH_2.\underset{OH}{SCl}.CH_2.CH_2.\underset{OH}{SCl}.CH_2.C_6H_5$.

In eine auf 0° abgekühlte Suspension von Dibenzyldisulfoxyäthan in Petroläther leitet man eiskaltes trocknes Salzsäuregas ein und erhält so ein relativ beständiges, weißes Oxydichlorid, welches rasch abgepreßt und so zur Wägung gebracht werden kann.

Digitized by Google

0,1244 g gaben 0,0920 AgCl und 0,1558 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_2S_2Cl_2$	Gef.
Cl	18,71	18,28
S	16,88	17,16

p-Tolylbenzylsulfid, $CH_3.C_6H_4.S.CH_2.C_6H_5$.

Das bisher unbekannte Sulfid wurde ebenso wie das entsprechende Sulfoxyd hergestellt, um zur Bereitung der Halogenide zu dienen. Man erhält das Sulfid aus Tolylmercaptan und Benzylchlorid in Gestalt durchsichtiger Blättchen vom Schmelzp. 44°.

0,1694 g gaben (nach Dennstedt) 0,4879 CO_2, 0,1022 H_2O und 0,1771 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{14}S_2$	Gef.
C	78,50	78,55
H	6,54	6,75
S	14,95	14,35

p-Tolylbenzylsulfoxyd.

Aus dem Sulfid durch Zutropfen der berechneten Menge 30prozentigen Wasserstoffsuperoxyds in Eisessiglösung. Weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 136—137°.

0,2155 g gaben 0,5778 CO_2 und 0,1190 H_2O.
0,1708 g „ 0,1739 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{14}OS$	Gef.
C	73,04	73,12
H	6,09	6,18
S	13,91	13,98

Denselben Stoff kann man auch durch Oxydation des Sulfides mit Salpetersäure erhalten.

p-Tolylbenzylsulfiddichlorid, $CH_3.C_6H_4.SCl_2.CH_2.C_6H_5$.

Man erhält das Dichlorid durch Einleiten von trocknem Chlor in eine Lösung des Sulfides in Petroläther als eine beinahe noch unbeständigere Verbindung als die vorher beschriebenen Chloride. Bei der Zersetzung mit Wasser entsteht neben Salzsäure das eben beschriebene *Tolylbenzylsulfoxyd*, Schmelzp. 136°.

Digitized by Google

0,1082 g gaben 0,2893 CO_2 und 0,0601 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}OS$	Gef.
C	73,04	72,92
H	6,13	6,21

Auch in diesem Fall wurde die hydrolytische Zersetzung zur Analyse des Dichlorides benutzt.

Eine nicht gewogene Menge des Dichlorids ergab 0,5546 g AgCl und 0,4690 Sulfoxyd, entsprechend 0,5811 Dichlorid.

	Ber. für $C_{14}H_{14}Cl_2S$	Gef.
Br	24,91	23,60

p-Tolylbenzylsulfiddibromid, $CH_3.C_6H_4.SBr_2.CH_2.C_6H_5$.

Man läßt die berechnete Menge Brom in eine eiskalte Petrolätherlösung des Sulfides tropfen und erhält eine rote Verbindung, welche wesentlich unbeständiger ist als das Benzylsulfiddibromid und deshalb auch mittelst der hydrolytischen Spaltung analysiert werden mußte. Bei dieser Spaltung entsteht wieder das *Tolylbenzylsulfoxyd,* Schmelzp. 135°.

Gefunden wurden 0,2866 g AgBr und 0,1706 g Sulfoxyd, entsprechend 0,2774 g Dibromid.

	Ber. für $C_{14}H_{14}Br_2S$	Gef.
Br	42,78	43,97

p-Tolylbenzylsulfiddijodid, $CH_3.C_6H_4.SJ_2.CH_2.C_6H_5$.

Äquimolekulare Mengen von Tolylbenzylsulfid und Jod werden in wenig Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt. Dunkelblaue Tafeln, Schmelzp. 72°. Dieselbe Verbindung entsteht langsamer in der Kälte in Petrolätherlösung.

0,1337 g gaben 0,1338 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{14}J_2S$	Gef.
J	54,25	54,10

Dies Dijodid ist ziemlich beständig. Im Exsiccator verliert es indessen elementares Jod, bei der Behandlung mit Natronlauge verwandelt es sich gleichfalls in Tolylbenzylsulfid, indem dabei das Jod abdissoziiert; behandelt

Digitized by Google

man es aber in Eisessiglösung mit Silberacetat, so gelingt es, das Jodid in *Tolylbenzylsulfoxyd*, Schmelzp. 136—137°, überzuführen.

0,1242 g gaben 0,1268 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{14}OS$	Gef.
S	13,91	14,02

Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf p-Tolylbenzylsulfoxyd.

Die drei Halogenwasserstoffe wirken auf das Sulfoxyd zwar alle ein, es ist indessen nicht gelungen, das Einwirkungsprodukt des Chlorwasserstoffs in reinem Zustande zu isolieren. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in Chloroformlösung erhält man ohne Schwierigkeit das oben beschriebene *p-Tolylbenzylsulfiddibromid*, welches wie oben analysiert wurde.

Gefunden 0,6340 g AgBr und 0,4317 Sulfoxyd, entsprechend 0,7020 Dibromid.

	Ber. für $C_{14}H_{14}Br_2S$	Gef.
Br	42,78	38,43

Leitet man Jodwasserstoff in eine Chloroformlösung von Tolylbenzylsulfoxyd, so entsteht das *Tolylbenzylsulfiddijodid*, Schmelzp. 71—72°.

0,1944 g gaben 0,1936 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{14}J_2S$	Gef.
J	54,25	53,83

p-Tolylmethylsulfiddijodid, $CH_3.C_6H_4.SJ_2.CH_3$.

Aus p-Tolylmethylsulfid ist das entsprechende Dibromid bereits dargestellt worden.[1]) Das Dijodid erhält man aus den Komponenten in Petrolätherlösung in Gestalt dunkelblauer, feiner Nadeln, Schmelzp. 40°.

0,2938 g gaben 0,3548 AgJ.

	Ber. für $C_8H_{10}J_2S$	Gef.
J	64,79	65,28

[1]) Vgl. Zincke und Frohneberg, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 837 (1910).

Digitized by Google

Formaldehyd-p-tolylmercaptaltetrajodid,

$CH_2(SJ_2.C_6H_4.CH_3)_2$.

Aus dem bereits beschriebenen Mercaptal[1]) mit Jod in Petroläther. Ätherlösliche dunkle Krystalle, Schmelzpunkt 68—70°.

0,2706 g gaben 0,3325 AgJ.

	Ber. für $C_{15}H_{16}J_4S_4$	Gef.
J	66,15	66,42

Denselben Stoff erhält man in Chloroformlösung aus dem (a. a. O.) beschriebenen Sulfoxyd mittelst Jodwasserstoff.

0,2404 g gaben 0,2936 AgJ.

	Ber. für $C_{15}H_{16}J_4S_2$	Gef.
J	66,15	66,02

Der Versuch, dieses Tetrajodid mit Silberacetat in das entsprechende Sulfoxyd zu verwandeln, hat in diesem Falle nicht zu einem klaren Ergebnis geführt, welches indessen dafür in dem folgenden Fall erzielt worden ist.

Formaldehydbenzylmercaptaltetrajodid,

$CH_2(SJ_2.CH_2.C_6H_5)_2$.

Aus Jod und dem (a. a. O. beschriebenen) Mercaptal in Petrolätherlösung erhält man dunkelgrüne Krystalle aus Eisessig, welche sich zwischen 110 und 140° zersetzen.

0,3470 g gaben 0,2182 $BaSO_4$ und 0,4303 AgJ.
0,2012 g „ 0,1252 $BaSO_4$ „ 0,2477 AgJ.

	Ber. für $C_{15}H_{16}J_4S_2$	Gef.	
S	8,34	8,64	8,54
J	66,13	67,04	66,54

Dasselbe Tetrajodid entsteht aus dem (a. a. O.) bereits beschriebenen Dibenzylsulfoxymethan in Tetrachlorkohlenstofflösung durch Jodwasserstoff.

0,1795 g gaben 0,1112 $BaSO_4$ und 0,2202 AgJ.

	Ber. für $C_{15}H_{16}J_4S_2$	Gef.
S	8,34	8,51
J	66,13	66,27

[1]) Diese Annalen 394, 348 (1912).

Digitized by Google

Mit Silberacetat liefert das Formaldehydbenzylmercaptaltetrajodid in heißer Eisessiglösung augenblicklich Jodsilber. Dabei entsteht nun aber nicht, wie in den früheren Fällen das entsprechende Sulfoxyd, sondern statt dessen das Ausgangsmaterial, nämlich das Formaldehydbenzylmercaptal, Schmelzp. 55°, in quantitativer Ausbeute. In diesem Falle hat das Silberacetat also nicht wie in den früheren Fällen eine Hydrolyse, sondern vielmehr eine Dissoziation des Jodides ausgelöst:

$$C_{15}H_{16}J_4S_2 = C_{15}H_{16}S_2 + 2J_2.$$

Acetaldehydbenzylmercaptaltetrajodid,

$CH_3.CH(SJ_2.CH_2.C_6H_5)_2$.

Tiefgrüne Krystalle aus Eisessig, ohne scharfen Schmelzpunkt, welche aus dem Mercaptal und Jod in Petroläther entstehen.

0,1818 g gaben 0,1056 $BaSO_4$ und 0,2193 AgJ.

	Ber. für $C_{16}H_{18}J_4S_2$	Gef.
S	8,20	7,98
J	64,94	65,19

III. Halogenide des Benzyldisulfids und Benzyldisulfoxyds.

Benzyldisulfidtetrajodid, $C_6H_5.CH_2.SJ_2.SJ_2.CH_2.C_6H_5$.

10 g Benzyldisulfid in 25 ccm Eisessig und 13 g Jod in 20 ccm Eisessig werden vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dunkelgrüne Krystalle aus Eisessig, unlöslich in Äther, welche sich zwischen 113 und 120° zersetzen.

0,1731 g gaben 0,1091 $BaSO_4$ und 0,2167 AgJ.
0,2505 g „ 0,1587 $BaSO_4$ „ 0,3111 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{14}S_2J_4$	Gef.	
S	8,50	8,65	8,70
J	67,36	67,70	67,12

Behandelt man das Tetrajodid in heißem Eisessig mit Silberacetat, so zerfällt es nach der Gleichung:

$$(C_6H_5.CH_2.SJ_2)_2 + 4\,CH_3.COOAg + 2\,H_2O = (C_6H_5.CH_2.SO)_2 + 4\,AgJ + 4\,CH_3.COOH.$$

Dabei entsteht das bereits bekannte Benzyldisulfoxyd vom Schmelzp. 109°.

Digitized by Google

Leitet man umgekehrt in eine Suspension von Benzyldisulfoxyd in Tetrachlorkohlenstoff bei etwa -5^0 Jodwasserstoff ein, so erhält man alsbald wieder die dunkelgrünen Krystalle des Benzyldisulfidtetrajodids nach der Gleichung:

$$(C_6H_5.CH_2.SO)_2 + 4\,HJ = 2\,H_2O + (C_6H_5.CH_2.SJ_2)_2.$$

0,1817 g gaben 0,1137 $BaSO_4$ und 0,2271 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{14}S_2J_4$	Gef.
S	8,50	8,60
J	67,36	67,54

Benzyldisulfidtetrabromid.

Man läßt 13,5 g Brom in eine eiskalte Lösung von 10 g Benzyldisulfid in 30 ccm Kohlenstofftetrachlorid im Verlauf von einer Stunde eintropfen und läßt die Lösung dann 2 Stunden lang stehen. Das Tetrabromid ist viel unbeständiger als das Jodid, schmilzt bei 2^0 unter Zersetzung und muß daher in einem eisgekühlten Trichter abfiltriert und mit einem trocknen Luftstrom getrocknet werden.

0,2179 g gaben 0,1746 $BaSO_4$ und 0,2905 AgBr
0,2281 g „ 0,1843 $BaSO_4$ „ 0,3043 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{14}S_2Br_4$	Gef.	
S	11,32	11,00	11,13
Br	56,50	56,71	56,74

Auch aus diesem Stoff, welcher an der Luft in einer anderen Richtung zerfällt, erhält man mittelst Silberacetat in Eisessiglösung das Benzyldisulfoxyd vom Schmelzp. 109^0.

Benzyldisulfidtetrachlorid.

Wie zu erwarten, ist das Tetrachlorid die unbeständigste Verbindung der Reihe. Man sättigt eine Petrolätherlösung von Benzyldisulfid erst mit trockner CO_2 und dann mit Chlorwasserstoffgas und erhält so

Digitized by Google

weiße, äußerst unbeständige Krystalle, deren Analyse mittelst der hydrolytischen Zersetzung durchgeführt werden mußte.

Gefunden wurden 0,8280 g AgCl und 0,4325 g Disulfoxyd vom Schmelzp. 109°, entsprechend 0,6033 g Tetrachlorid.

	Ber. für $C_{14}H_{14}Cl_4S_2$	Gef.
Cl	36,6	33,66

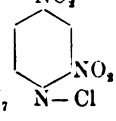
Über Dinitrophenylisochinoliniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte;

von *Th. Zincke* und *G. Weißpfenning.*

[Mitteilung aus dem chemsichen Institut zu Marburg.]

(Eingelaufen am 14. Dezember 1912.)

Die Untersuchung des *Dinitrophenylisochinoliniumchlorids* (I) hat nicht die Ergebnisse geliefert, welche wir auf Grund der in der *Pyridinreihe* gemachten Beobachtungen[1]) erwarten durften. In erster Linie hofften wir, daß es möglich sein werde, die dem hypothetischen *Glutaconaldehyd* entsprechende Verbindung (II) zu isolieren.[2])

I. 

II. $OHC-C_6H_4-CH=CH.OH$ oder $OHC-C_6H_4-CH_2-CHO$

[1]) Diese Annalen **330**, 361 (1903); **333**, 296 (1904); **338**, 107; **339**, 193; **341**, 365 (1905); **353**, 380 (1907).

[2]) Diese Verbindung wird auch von Kaufmann und Strübin erwähnt, aber in einer Weise, als hätten sie dieselbe bereits dargestellt. Im experimentellen Teil der Arbeit fehlt jedoch jeder Hinweis darauf (Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 680 [1911]).

Digitized by Google

Ein derartiger Aldehyd konnte als Spaltungsprodukt der *Pseudobase*, des sogenannten Alkaliproduktes, neben *Dinitranilin* auftreten. Er ließ sich möglicherweise auch aus den Farbbasen von der allgemeinen Formel:

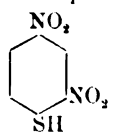
$$Ar.N{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}NH.Ar$$

erhalten, auf deren Gewinnung wir mit Sicherheit rechneten. Es stellte sich aber bald heraus, daß diese Farbbasen in der *Isochinolinreihe* vorläufig nicht zugänglich sind; wir haben sie weder durch Einwirkung von *Arylaminen* auf das *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* noch mit Hilfe von *Bromcyan* darstellen können.

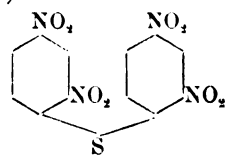
Das *Isochinolinderivat* (I) weicht in dieser Beziehung erheblich von der entsprechenden Pyridinverbindung ab. Auch die Spaltung der Pseudobase in *Dinitranilin* und den fraglichen *Aldehyd* (II) ist uns nicht gelungen (vgl. unten). So sind unsere Versuche in der angedeuteten Richtung resultatlos verlaufen, sie haben aber, namentlich in bezug auf die *Pseudobase* selbst und die *Hydrazide*, zu interessanten Ergebnissen geführt.

Das *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* ist weniger leicht darzustellen, als die Pyridiniumverbindung, welcher es äußerlich gleicht. Wie diese, erleidet es in wäßriger Lösung leicht eine Spaltung, namentlich bei Gegenwart von Natriumnitrit; es bildet sich *Dinitrophenol-Isochinolin* neben etwas freiem *Isochinolin* und dem *Dinitrophenolsalz* des *Dinitrophenylisochinoliniums*. Auch Schwefelwasserstoff bewirkt Zersetzung; genau wie bei der Pyridiniumverbindung[1]) entsteht in wäßriger Lösung fast ausschließlich *Dinitrophenylmercaptan* (III), in alkoholischer Lösung dagegen *Dinitrophenylsulfid* (IV).

III.



IV.



Das Auftreten des *Sulfids* erklärt sich leicht, es ist

[1]) Journ. prakt. Chem. (N. F.) 85, 212 (1912).

Digitized by Google

durch Einwirkung von unverändertem Isochinoliniumsalz auf das im Alkohol gelöst bleibende Mercaptan entstanden. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $C_6H_3(NO_2)_2SH + C_6H_3(NO_2)_2NC_9H_7.Cl = [C_6H_3(NO_2)_2]_2S + NC_9H_7 + HCl$; tatsächlich läßt sich das *Sulfid* (IV) auf diese Weise leicht darstellen.

Was den Verlauf der Spaltung des *Isochinoliniumchlorids* (I) durch Nitrit und durch Schwefelwasserstoff angeht, so dürfte der Reaktionsmechanismus wohl der gleiche sein; zunächst entsteht das *Nitrit* bzw. das *Sulfhydrat* des *Dinitrophenylisochinoliniums*, welche dann unter Abspaltung von *Isochinolin* zerfallen. Im ersteren Falle bildet sich *salpetrigsaures Dinitrophenol*, das sofort hydrolytisch gespalten wird, im zweiten entsteht das beständige *Dinitrophenylmercaptan*.

Gegen Soda und gegen Ammoniak verhält sich das *Dinitroisochinoliniumchlorid* in anderer Weise wie das entsprechende *Pyridiniumsalz*. Während dieses einen dunkeln grauschwarzen Niederschlag gibt, der erst bei längerem Stehen oder auf Zusatz von verdünnter Salzsäure rot wird, ohne dabei in Lösung zu gehen, bildet sich bei der *Isochinoliniumverbindung* sofort ein roter Niederschlag, welcher unter Rückbildung des *Dinitrophenylisochinoliniumchlorids* in verdünnter Salzsäure löslich ist.[1])

Die so erhaltene schön rote Verbindung hat die Zusammensetzung der *freien Ammoniumbase*; beim Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol gibt sie, wie im allgemeinen die *Pseudobasen*, gut charakterisierte, scharf schmelzende Äther. Diese Äther entstehen auch, wenn man das *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* in dem betreffenden Alkohol löst und dann Ammoniak zusetzt. Durch Kochen mit den entsprechenden Alkoholen können die Äther leicht ineinander umgewandelt werden. Ähn-

[1]) Alkali eignet sich nicht für diese Versuche, der entstehende Niederschlag ist weniger rein und meist nicht vollständig in verdünnter Salzsäure löslich.

Digitized by Google

liche Beobachtungen hat auch schon Decker bei anderen Pseudobasen gemacht.[1])

Wird die in verdünnter Salzsäure lösliche rote *Isochinoliniumverbindung* aber längere Zeit mit Wasser auf 90—95° erhitzt oder mit Aceton gekocht, so nimmt sie, *ohne die Zusammensetzung zu ändern*, eine dunkel violettrote Farbe an, löst sich nicht mehr in verdünnter Salzsäure, gibt mit Alkoholen keine Äther und läßt sich aus siedendem Eisessig umkrystallisieren. Mit Hilfe von konz. Salzsäure oder durch Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure kann sie aber wieder in das ursprüngliche *Isochinoliniumsalz* zurückverwandelt werden; eine tiefgreifende Zersetzung ist also nicht eingetreten. Weiter unterscheidet sich diese zweite Form von der ersten durch ihr Verhalten gegen *Phenylhydrazin*, sie tritt in keiner Weise mit diesem in Reaktion, während die erste Form sofort ein *Hydrazid* gibt, identisch mit dem aus dem *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* entstehenden.

Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß aus dem *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* zwei Verbindungen von der Zusammensetzung der freien Ammoniumbase dargestellt werden können, welche sich wesentlich durch ihr Verhalten gegen verdünnte Salzsäure, gegen Alkohole und gegen Phenylhydrazin unterscheiden. Soweit uns bekannt ist, sind ähnliche Beobachtungen bei anderen Pseudobasen bis jetzt nicht gemacht worden, es hat sich bei den Versuchen wohl immer nur um eine Form gehandelt.

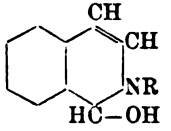
Was nun die Konstitution der aus dem *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* erhaltenen Basen angeht, so sehen wir die in verdünnter Salzsäure leicht lösliche Verbindung als die *Carbinolbase* (Formel V) an, geben aber der zweiten, wegen ihrer Indifferenz gegen Phenylhydrazin, nicht die Formel der *Aldehydbase* (VII), sondern halten es für wahrscheinlich, daß in ihr eine Anhydro-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3327 (1892).

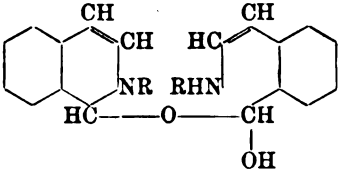
Digitized by Google

verbindung von der Formel VI vorliegt, welche durch Vereinigung der Carbinolbase mit der Aldehydbase sich bilden kann ($R = C_6H_3(NO_2)_2$).

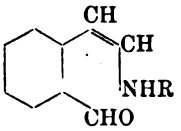
V.



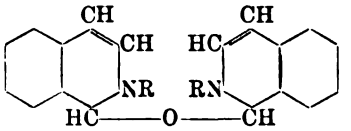
VI.



VII.



VIII.



Am nächsten liegt eigentlich die Annahme, daß die indifferente Verbindung das *Anhydrid* der *Carbinolbase* ist (Formel VIII), welches durch Austritt von Wasser aus der Anhydroverbindung (VI) entstehen kann.[1]) Gegen das Vorliegen eines derartigen Anhydrids sprechen aber entschieden die Ergebnisse der Analyse.

Die aus dem *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* durch Einwirkung von Soda oder Alkali dargestellte Verbindung[2]) dürfte dagegen eine *Aldehydbase* sein (Formel IX). Für eine solche hält sie auch W. König[3]), während Zincke früher die tautomere Formel X mehrfach bevorzugt und verschiedene Verbindungen von dieser Formel abgeleitet hat.[4])

IX. $C_6H_3(NO_2)_2-NH-CH=CH-CH=CH-CHO$.

X. $C_6H_3(NO_2)_2-N=CH-CH=CH-CH=CH.OH$.[5])

[1]) Vgl. Kaufmann und Strübein, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 682 (1911).

[2]) Diese Annalen **333**, 302 (1904).

[3]) Journ. prakt. Chem. (N. F.) **83**, 412 (1911).

[4]) Diese Annalen **341**, 366 (1905).

[5]) Die Formel IX ergibt sich ungezwungen, sobald als erstes Produkt die Carbinolbase auftritt; unter Aufnahme und Wiederabgabe von Wasser wird Ringspaltung stattfinden. Zu der Formel X kommt man, falls bei der Einwirkung von Alkali oder Soda auf das Pyridiniumsalz eine direkte Spaltung des Pyridinringes eintritt. Selbstredend wird Verbindung X aber leicht in die andere über-

Digitized by Google

Die Pseudobase der *Pyridiniumreihe* weicht in ihrem Verhalten so erheblich von der aus dem *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* durch Soda erhaltenen Verbindung ab, daß man beide nicht in gleicher Weise interpretieren kann. Während sich die Isochinoliniumbase in verdünnter Salzsäure löst und leicht in Äther übergeführt werden kann, löst sich die Pyridiniumbase nicht und gibt keinen Äther; erst im Verhalten gegen Phenylhydrazin findet Übereinstimmung statt.

Es steht übrigens nichts im Wege, an der alten Deckerschen Carbinolformel in dem einen oder anderen Fall festzuhalten. Eine wichtige Umwandlung der Pseudobasen, ihr leichter Übergang in Äther[1]), läßt sich auch mit der Carbinolformel verstehen, man wird allerdings eine Verdrängung des Wasserstoffatoms durch ein Alkyl annehmen müssen. Ein derartiger Verlauf der Reaktion erscheint uns auch keineswegs ausgeschlossen; wir erinnern nur an die Carbinoläther, in welchen das vorhandene Alkyl durch ein anderes ersetzt wird, wenn man die Äther mit dem betreffenden Alkohol erhitzt. Von einer Spaltung und Wiederschließung des Ringes kann hier keine Rede sein, die Reaktion kommt auf ein einfaches Verdrängen des einen Alkyls durch ein anderes

---

gehen können. Der Verlauf der Reaktion spricht zugunsten von Formel IX, wahrscheinlich ist die Carbinolbase in dem zunächst entstehenden dunklen Niederschlag enthalten, isolieren läßt sie sich aber nicht. Auffallend ist die Indifferenz der roten Verbindung gegen Alkohol, die vielleicht auf physikalischen Gründen beruht. Aber auch aus dem Pyridiniumsalz haben sich die Äther nicht in der oben angegebenen Weise darstellen lassen.

[1]) Die Beobachtungen von W. König [Journ. prakt. Chem. (N. F.) 83, 406 (1911)], dem es gelungen ist, aus der Pseudobase des *Tribrom-m-chlorpyridiniumbromids* mit Methyl- und Äthylalkohol Additionsprodukte darzustellen, sprechen nur scheinbar zugunsten der Aldehydformel, denn diese Produkte haben sich, wie König erwähnt, nicht in die Carbinoläther umwandeln lassen, was der Fall hätte sein müssen, wenn sie als Zwischenprodukte beim Übergang der Aldehydbasen in die Carbinoläther auftreten.

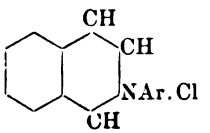
Digitized by Google

hinaus.[1]) Das ist im wesentlichen nichts anderes, wie der Ersatz des Wasserstoffatoms der Carbinolbase durch ein Alkyl, wie er sich abspielt, wenn die Base mit Alkohol erhitzt wird.

Auch der Übergang der Pseudobase in ein der Aldehydform entsprechendes *Hydrazid* läßt sich mit der Carbinolformel leicht erklären (vgl. unten).[2])

In gleicher Weise wie Alkali wirken organische Basen: — *Methylamin*, *Anilin* usw. — in wäßriger Lösung auf das *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* ein; es scheidet sich die Pseudobase ab. Geht die Einwirkung von *Anilin* aber in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung vor sich, so treten Nebenreaktionen ein, außer der Pseudobase bilden sich Additionsprodukte dieser Base mit Anilin und mit Alkohol (vgl. den experimentellen Teil).

Das Auftreten von Farbbasen, welche den Pyridinfarbstoffen entsprechen, ist aber bei der Einwirkung von Arylamin auf die Dinitroverbindung niemals beobachtet worden, auch nicht bei der Einwirkung ohne Lösungsmittel. Hierbei tritt Spaltung des *Dinitrophenylisochinoliniumchlorids* ein, neben *Dinitranilin* bildet sich ein *Arylisochinoliniumchlorid*:

XI. 

Der Verlauf der Reaktion ist derartig, daß die Farbbasen nicht als Zwischenprodukte entstehen können, es sieht vielmehr so aus, als ob eine einfache Verdrängung des Restes $C_6H_3(NO_2)_2$ durch Aryl stattfinde.

[1]) Siehe hierüber auch Decker, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1715 (1900).

[2]) Auf ein weiteres Eingehen auf diese Frage müssen wir verzichten, weisen aber hin auf die Abhandlungen von Gadamer (Arch. d. Pharm. **1905**, 55; **1908**, 247; **1910**, 317), die schon erwähnte Arbeit von Kaufmann und Strübin und die Untersuchungen von Decker, Roser und Reinert.

Digitized by Google

In der Pyridiniumreihe ist eine solche Verdrängung nur einmal beobachtet worden, bei der Einwirkung von *o-Chloranilin* auf das *Dinitrophenylpyridiniumchlorid*[1]); in allen übrigen Fällen konnte zunächst das Auftreten der Farbbasen konstatiert werden.[2])

Gegen *Phenylhydrazin* verhält sich das *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* in warmer alkoholischer Lösung genau wie das entsprechende Pyridiniumsalz. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

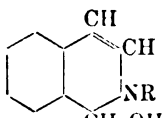
$$R{-}NC_9H_7.Cl + N_2H_3C_6H_5 = R{-}NC_9H_7.N_2H_2C_6H_5 + HCl,$$
$$R = C_6H_3(NO_2)_2.$$

Die entstehende Verbindung ist tiefschwarz. In gleicher Weise reagieren *p-Tolylhydrazin* und *as. Methylphenylhydrazin.*

In kalter alkoholischer Lösung entsteht dagegen ein rotbraunes amorphes Produkt, welches aber beim Erhitzen mit Alkohol in das schwarze, schön krystallisierende Hydrazid übergeht. Augenscheinlich handelt es sich hier um die Bildung eines Zwischenproduktes.

Was den Verlauf der Reaktion angeht, so dürfte sich wohl, genau wie bei der Einwirkung von Anilin zunächst die *Pseudobase* bilden, welche unter Aufnahme von Hydrazin und Ringspaltung in das Zwischenprodukt übergeht, aus dem dann durch Austritt von Wasser das Hydrazid entsteht.

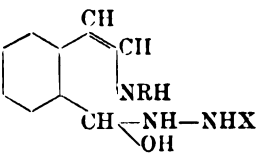
XII.



Carbinolbase

$R = C_6H_3(NO_2)_2$ $X = C_6H_5$

XIII.



Zwischenprodukt

[1]) Diese Annalen **333**, 334 (1904).

[2]) Auch das Einwirkungsprodukt von *Pyridin* auf *Dinitrochlorbenzoesäure* gibt mit Anilin keine Farbstoffe, hier wird einfach das Pyridin durch Anilin verdrängt, es entsteht *Dinitroanilidobenzoesäure* [Journ. prakt. Chem. (N. F.) **82**, 17 (1910)].

Digitized by Google

XIV.

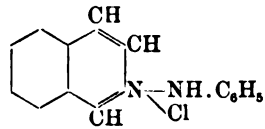
Hydrazid

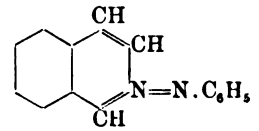
Daß die Wasserabspaltung in anderer Weise erfolgt und wieder Ringschluß unter Bildung des Hydrazids der Carbinolbase eintritt, halten wir für wenig wahrscheinlich. Das Verhalten des Hydrazids spricht durchaus zugunsten der oben gegebenen Formel.

Alkoholische Salzsäure zersetzt die *schwarzen Hydrazide* leicht, es tritt Spaltung in *Dinitranilin* und eine Verbindung ein, welche sich ganz wie ein *quaternäres Ammoniumsalz* verhält. Die aus dem *Phenylhydrazid* dargestellte Substanz entspricht der Formel: $C_{15}H_{13}N_2Cl$. Die Spaltung erfolgt also nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{17}N_5O_4 + HCl = C_{15}H_{13}N_2Cl + C_6H_5N_3O_4.$$

Es ist jedenfalls wieder Ringschluß eingetreten und ein *Isochinoliniumderivat* zurückgebildet; die Verbindung $C_{15}H_{13}N_2Cl$ kann nur ein *Anilinoisochinoliniumchlorid* sein, dem die Formel XV zukommt.

XV. 

XVI. 

Der Vorgang ist vergleichbar mit der Spaltung der Arylpyridinfarbbasen durch Salzsäure[1]); bei diesen Verbindungen wird *Arylamin* abgespalten und die offene Kette schließt sich zum Pyridinring, es entstehen *Arylpyridiniumchloride*. Bei dem Hydrazid der Isochinolinreihe spaltet sich dagegen *Dinitranilin* ab und die beiden Seitenketten schließen sich zum Isochinolinring. Der Reaktionsmechanismus ist in beiden Fällen der gleiche und ohne weiteres verständlich.[2])

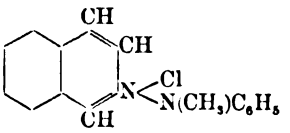
[1]) Diese Annalen **333**, 328 (1904).

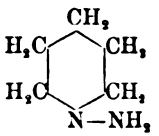
[2]) Auch das *Phenylhydrazid* der *Pyridinreihe* läßt sich durch Salzsäure spalten, es entsteht *Dinitranilin* und ein Chlorid von der

Digitized by Google

Das *Anilinoisochinoliniumchlorid* gibt mit Alkali einen tiefroten amorphen Niederschlag, der sich in verdünnter Salzsäure unter Rückbildung des Salzes löst; er zeigt also das Verhalten einer *Pseudobase*, die aber in dieser Reihe schwerlich rot gefärbt sein dürfte. In der Tat besteht der rote amorphe Körper aus zwei Verbindungen, welche aber nicht in reinem Zustande erhalten werden konnten, einer wenig gefärbten — der *Pseudobase* — und einer roten, der wir die Formel XVI geben; sie ist durch Abspaltung von Salzsäure aus der Anilinoverbindung entstanden und geht durch Addition von Säure wieder in diese zurück. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkali verschwindet die rote Farbe.

Für die obige Auffassung der roten Verbindung spricht vor allem der Umstand, daß die aus dem *Methylphenylhydrazid* durch Spaltung mit Salzsäure entstehende Verbindung (XVII)

XVII 

XVIII 

durch Alkali weiß gefällt wird, hier ist der Wasserstoff durch Methyl ersetzt und Abspaltung von Salzsäure daher ausgeschlossen.

Die Verbindungen XV, XVI, XVII stehen vorläufig noch ziemlich isoliert da; in der Pyridin- und der Isochinolinreihe dürfte es noch ganz an Vergleichsobjekten fehlen, in der Piperidinreihe sind sie dagegen vorhanden. Wir erwähnen z. B. das *Piperylhydrazin* (XVIII)[1]), ferner den von Schlenkel dargestellten *Anilinotrischwefligsäure-*

Formel $C_{11}H_{11}N_2Cl$, *Anilinopyridiniumchlorid.* Die Spaltung verläuft aber unter Bildung von sehr viel Nebenprodukten, die Ausbeute von Pyridiniumsalz ist gering. Wahrscheinlich spaltet sich neben dem *Dinitranilin* auch *Phenylhydrazin* ab, wobei *Glutaconaldehyd* entstehen könnte, der dann die Verharzungen veranlaßt.

[1]) Knorr, diese Annalen 221, 299 (1883).

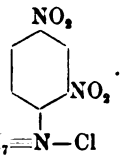
Digitized by Google

ester des *α,γ,α-Trioxypiperidins*[1]), auch das Einwirkungsprodukt von *Phenylhydrazin* auf *Dehydracetsäure* könnte hierher gehören.[2])

Mit der *Anilinverbindung* (XV) sind dann noch einige Reduktionsversuche gemacht worden; sie spaltet sich dabei augenscheinlich in *Isochinolin* und *Anilin*; wir haben aber nur das Isochinolin nachweisen können. (Vgl. den experim. Teil.)

Experimenteller Teil.

1,3-Dinitrophenyl-4-isochinoliniumchlorid,



Man löst 20 g Dinitrochlorbenzol in 200 ccm Äther, setzt 12,5 ccm Isochinolin zu und läßt die etwas trüb und rötlich gelb gewordene Lösung gut verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Abscheidung des Chlorids erfolgt langsam, sie ist erst nach 2—3 Monaten beendet, doch hat sich schon nach 14—15 Tagen so viel abgeschieden, daß die weitere Verarbeitung lohnt. Die abgegossene ätherische Lösung bleibt wieder einige Wochen stehen. Die Gesamtausbeute an Rohprodukt beträgt 24—25 g.

Das ausgeschiedene Chlorid enthält immer *Dinitrochlorbenzol*; zur Reinigung wird es in Wasser gelöst, mit Tierkohle geschüttelt, filtriert, die wäßrige Lösung vorsichtig im Wasserbade bis zum Syrup eingedampft und dann einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Die dicke gelbliche Masse reibt man mit etwas Aceton an, wodurch sie in einen weißen flockig-krystallinischen Brei übergeht, man setzt Äther zu, saugt ab und wäscht mit Äther aus. So gereinigt, bildet das

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2597 (1910).

[2]) Diese Annalen 257, 272 (1890).

Digitized by Google

Chlorid ein gelblich-weißes, in Wasser klar lösliches Pulver, das zu den weiteren Versuchen ausreichend rein ist.

Durch Lösen in absolutem Alkohol und vorsichtigen Zusatz von wasserfreiem Äther kann das Chlorid in dicken, rhombischen Krystallen erhalten werden, welche gekrümmte Flächen zeigen und schwach gelblich gefärbt sind. In Wasser, Äthyl- und Methylalkohol ist das Salz leicht löslich, in Äther so gut wie unlöslich, in Aceton sehr wenig löslich; es ist wasserfrei und zersetzt sich beim Erhitzen gegen 130° unter Aufschäumen.

Zur Analyse wurde bei 50° im Vakuum getrocknet.

I. 0,2834 g gaben 0,5636 CO_2 und 0,0835 H_2O.
II. 0,1384 g „ 0,2747 CO_2 „ 0,0401 H_2O.
III. 0,2791 g „ 30 ccm Stickgas bei 16° u. 774 mm Druck.
IV. 0,2257 g „ 0,0964 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{10}N_3O_4Cl$	Gef. I	II	III	IV
C	54,27	54,24	54,13	—	—
H	3,04	3,30	3,24	—	—
N	12,70	—	—	12,93	—
Cl	10,69	—	—	—	10,56

Die alkoholische Lösung des Chlorids zeigt eine gelbliche Farbe, wahrscheinlich ist ein kleiner Teil des Salzes in seine Komponenten, in *Dinitrochlorbenzol* und *Isochinolin* zerlegt worden. In wäßriger Lösung tritt bei Gegenwart von Natriumnitrit leicht hydrolytische Spaltung ein. Auch Schwefelwasserstoff bewirkt sowohl in wäßriger wie in alkoholischer Lösung eine Zersetzung (vgl. die Einleitung und weiter unten).

Alkali, Soda, Ammoniak und alphatische Amine fällen die rote *Pseudobase* aus, die sich in verdünnter Salzsäure unter Rückbildung des Salzes löst. Aromatische Amine führen Spaltung des Chlorids in *Dinitranilin* und *Arylisochinoliniumchlorid* herbei; aromatische Hydrazine bewirken Bildung dunkler, fast schwarzer *Hydrazinverbindungen.*

Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{10}N_3O_4)_2PtCl_6$. In alkoholischer

Digitized by Google

Lösung dargestellt. Gelblicher flockiger Niederschlag, beim Stehen rötlich gelb und krystallinisch werdend. Schmelzp. 222°; in Wasser und in Alkohol fast unlöslich.

0,2634 g gaben 0,0514 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	19,49	19,51

Perjodid, $C_{15}H_{10}N_3O_4J, J_2$. Aus dem Chlorid mit Jodjodkalium dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Jod gereinigt. Feine, dunkelbraune glänzende Nädelchen.

0,1450 g verbrauchten 4,40 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat.

	Ber.	Gef.
J_2	37,51	38,18

Hydrolytische Spaltung des Chlorids. Die Spaltung verläuft nach der Gleichung:

$$(NO_2)_2C_6H_3{-}NC_9H_7.Cl + H_2O = (NO_2)_2C_6H_3.OH + NC_9H_7 + HCl;$$

sie ist aber niemals eine vollständige. Am leichtesten tritt sie bei Gegenwart von Natriumnitrit ein, weniger leicht wenn Natriumacetat zugegen ist. Das Chlorid wird in 20 Tln. Wasser gelöst, 10 Tle. eines 20prozentigen Natriumnitrits zugesetzt, und auf dem Wasserbad erhitzt. Es tritt Geruch nach Isochinolin und Abscheidung eines dunklen Öles[1]) ein, von dem heiß abfiltriert wird. Beim Erkalten krystallisieren gelbe bei 127° schmelzende Nadeln aus, welche aus der *Dinitrophenolverbindung* des *Isochinolins* bestehen, was durch Analyse, Spaltung und Vergleich sicher festgestellt wurde.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Chlorid. Überführung in *Dinitrophenylmercaptan* und *Dinitrophenylsulfid*

Die Reaktion ist bereits in der Einleitung besprochen worden; sie verläuft verschieden, je nachdem Wasser

[1]) Das Öl besteht der Hauptsache nach aus dem Dinitrophenolsalz des Dinitrophenylisochinoliniums. Auch das Pikrat dieser Base geht leicht in einen dickflüssigen Zustand über.

Digitized by Google

oder Alkohol als Lösungsmittel angewendet wird; im ersteren Falle entsteht das *Mercaptan*, im zweiten das *Sulfid.*

Einwirkung in wäßriger Lösung. Das Chlorid wird in 100 Tln. Wasser gelöst und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Es tritt rötlich gelbe Färbung und Abscheidung geringer Mengen einer rötlichen Substanz ein, die fest am Glas haftet. Bei längerem Stehen scheiden sich dicke gelbe Flocken ab, nach 24 Stunden ist das Ganze fast breiartig geworden, man saugt ab, wäscht mit Wasser aus, löst in verdünntem Ammoniak, filtriert von dem geringen Rückstand ab, fällt mit Salzsäure aus und krystallisiert aus Benzol-Benzin um.

Lange, feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 131°, in allen Eigenschaften mit dem *Dinitrophenylmercaptan* übereinstimmend.

Die Reaktion geht fast zu Ende, die vom Rohmercaptan abfiltrierte Lösung enthält neben Isochinolin nur noch Spuren des ursprünglichen Chlorids, wie sich das aus ihrem Verhalten gegen Alkali ergibt.

Einwirkung in alkoholischer Lösung. Man löst das Chlorid in 40 Tln. 90 prozentigen Alkohols[1]) und leitet Schwefelwasserstoff ein. Die Flüssigkeit färbt sich rot und scheidet beim längerem Stehen das *Sulfid* in langen Nadeln ab. Auch hier geht die Reaktion nahe zu Ende.

Einwirkung von Alkali, Soda oder Ammoniak auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid.

Die theoretischen Gesichtspunkte sind in der Einleitung ausführlich erörtert worden, hier folgen nur die experimentellen Daten.

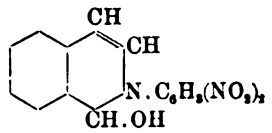
---

[1]) Bei Anwendung von absolutem Alkohol tritt nur sehr langsam Reaktion ein; auch scheidet sich infolge von Reduktionswirkungen fast immer etwas Schwefel aus.

Digitized by Google

A. *Carbinolbase und ihre Äther.*

Carbinolform des Dinitroisochinoliniumhydroxyds,



Das Chlorid wird in 50 Tln. Wasser gelöst und unter Umrühren so lange verdünntes Ammoniak zugesetzt, bis eben alkalische Reaktion eingetreten ist. Es entsteht ein orangeroter Niederschlag, der bei längerem Stehen in ein ziegelrotes Pulver übergeht. Man filtriert, wäscht gut aus und trocknet im Vakuum.

An Stelle von Ammoniak kann auch Soda angewendet werden, Alkali gibt dagegen leicht zu Nebenreaktionen Veranlassung.

Die *Pseudobase* kann krystallisiert erhalten werden. Man löst sie in der Kälte in Aceton, setzt sofort Wasser zu bis Krystallabscheidung eintritt und läßt einige Zeit stehen. Glänzende, hell orangerote, breite Nadeln; gegen 90° färben sie sich dunkel und schmelzen bei 141—142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton, warmem Benzol und warmem Chloroform. Die Analysen sind mit der ursprünglichen, im Vakuum getrockneten Substanz ausgeführt worden.

I. 0,2186 g gaben 0,4581 CO_2 und 0,0739 H_2O.
II. 0,2193 g „ 27 ccm Stickgas bei 21° u. 743,3 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_5N_3$	Gef. I	Gef. II
C	57,48	57,16	—
H	3,54	3,78	—
N	13,43	—	13,66

Von verdünnten Säuren, auch von Essigsäure wird die Pseudobase farblos und unter Rückbildung von *Isochinoliniumsalz* gelöst. Bisweilen bleibt ein geringer roter Rückstand, der auch beim Erwärmen nicht in Lösung geht; er besteht aus der zweiten unten beschriebenen Form der Pseudobase.

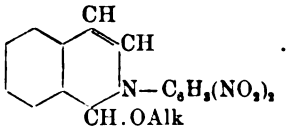
Digitized by Google

Diese zweite Form erhält man leicht durch Erhitzen der Carbinolbase mit Wasser, sie entsteht auch, wenn die Base mit Aceton oder Essigsäureanhydrid erhitzt wird.

Gegen primäre aromatische Amine und Hydrazine verhält sich die *Pseudobase* wie das ursprüngliche Chlorid; im ersten Fall tritt Spaltung unter Bildung von *Dinitranilin* und *Arylisochinoliniumsalz* ein, im zweiten bilden sich die schwarzen *Hydrazide.*

In Methyl- und Äthylalkohol löst sich die Base unter Bildung von Äthern.

Äther der Carbinolbase,



Alk = CH_3, C_2H_5, C_4H_9 (iso).

Die Äther bilden sich beim Erwärmen der Carbinolbase mit den betreffenden Alkoholen, sie entstehen auch, wenn das Chlorid in Alkohol gelöst und konz. Ammoniak zugefügt wird. Die Äther sind gut krystallisierende charakteristische Verbindungen, die sich klar und farblos unter Rückbildung des Chlorids in verdünnter Salzsäure lösen. Bemerkenswert ist, daß die Äther durch Erwärmen mit den betreffenden Alkoholen ineinander übergeführt werden können.

Methyläther, $C_{15}H_{10}O_5N_3CH_3$. Tiefrote, glänzende, derbe Krystalle, unter Dunkelfärbung bei 149° schmelzend; am besten direkt aus dem Chlorid dargestellt. Er ist in Methylalkohol schwer löslich, beim Kochen mit Äthylalkohol geht er unter Umwandlung in den Äthyläther in Lösung.

0,2163 g gaben 0,4628 CO_2 und 0,0726 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	58,69	58,35
H	4,01	3,76

Äthyläther, $C_{15}H_{10}O_5N_3C_2H_5$. Sehr schön erhält man diesen Äther, wenn die Base in warmem Chloroform ge-

Digitized by Google

löst und das doppelte Volumen Äthylalkohol zugesetzt wird. Der Äthyläther scheidet sich dann langsam in schiefen, goldig glänzenden, hellroten Prismen vom Schmelzp. 135° (Dunkelfärbung) ab. In ziegelroten glänzenden Blättern von demselben Schmelzpunkt erhält man den Äther durch Lösen der Base in heißem Alkohol. Der Äthyläther ist leichter löslich als der Methyläther, durch Kochen mit Methylalkohol geht er in diesen über.

I. 0,1875 g gaben 0,4089 CO_2 und 0,0778 H_2O.
II. 0,1628 g „ 17,9 ccm Stickgas bei 20° u. 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_5N_3$	Gef. I	II
C	59,80	59,48	—
H	4,43	4,64	—
N	12,32	—	12,29

Isobutyläther, $C_{15}H_{10}O_5N_3C_4H_9$. Man kocht die Base mit 20 Tln. Isobutylalkohohol unter Zusatz von etwas Tierkohle eben auf und filtriert. Der Äther scheidet sich beim Erkalten in derben orangeroten Krystallen vom Schmelzp. 122° ab. Aus Isobutylalkohol läßt er sich umkrystallisieren.

0,2336 g gaben 0,5265 CO_2 und 0,1058 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	61,76	61,47
H	5,19	5,07

B. *Indifferente Form der Base* (Formel VI?).

Die frisch gefällte Carbinolbase wird mit der 10 bis 20 fachen Menge Wasser einige Stunden im Wasserbade erwärmt: sie nimmt eine tiefrote Farbe an und sintert zusammen. Nach dem Trocknen wird aus siedendem Eisessig umkrystallisiert, doch ist ein längeres Kochen zu vermeiden, da sich hierbei immer etwas Isochinoliniumsalz bildet. An Stelle von Eisessig kann auch Essigsäureanhydrid zum Umkrystallisieren verwendet werden.

Auch durch Lösen in warmem Aceton oder warmem Essigsäureanhydrid kann man die Carbinolbase in die zweite Form überführen, die Umwandlung ist aber nur

Digitized by Google

eine teilweise. Man löst die Base in 10 Tln. Aceton und erhitzt im geschlossenen Rohr auf 100°; beim Erkalten krystallisiert das Umwandlungsprodukt aus. Bei Anwendung von Essigsäureanhydrid genügen 2—3 Tle., man erhitzt kurze Zeit und läßt erkalten, die Ausbeute ist gering.

Die Verbindung bildet dunkelrote, violett schimmernde Krystalle vom Schmelzp. 151°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie schwer oder sehr schwer löslich. Ziemlich leicht löst sie sich in warmem Essigsäureanhydrid, beim Erkalten scheiden sich leuchtend rote Nadeln aus, die hernach in die dunkleren, derben Krystalle übergehen.

I. 0,1714 g gaben 0,3644 CO_2 und 0,0555 H_2O.
II. 0,1884 g „ 0,3950 CO_2 „ 0,0616 H_2O.
III. 0,1716 g „ 20,6 ccm Stickgas bei 20,5° und 747,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_5N_3$	Gef. I	II	III
C	57,48	57,64	57,18	—
H	3,54	3,60	3,66	—
N	13,43	—	—	13,42

Von verdünnter Salzsäure wird die Base auch in der Wärme nur sehr langsam unter Rückbildung des Chlorids angegriffen. Konz. Salzsäure (40 prozentige) oder ein Gemisch von Eisessig mit konz. Salzsäure wirken rascher ein, doch bedarf es auch hier eines längeren Erwärmens, um alles in Lösung zu bringen. Eine Spaltung in *Dinitranilin* und den gesuchten *Aldehydalkohol* (II) findet aber nicht statt, als einziges Produkt erhielten wir das ursprüngliche *Isochinoliniumchlorid* (I) zurück. Nur bei einem Versuch, der in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig im geschlossenen Rohr ausgeführt wurde, schied sich beim Verdünnen mit Wasser etwas *Dinitranilin* aus; ein weiteres Reaktionsprodukt außer dem Chlorid war aber nicht aufzufinden.

Gegen Alkohol ist die Base ganz beständig, bei mehrstündigem Erhitzen mit Methyl- oder Äthylalkohol

Digitized by Google

im geschlossenen Rohr auf 100° bleibt sie unverändert. Anilin bewirkt bei kurzem Erwärmen keine Veränderung, bei längerer Dauer tritt Abspaltung von *Dinitranilin* und Bildung von *Phenylisochinoliniumchlorid* ein. Mit Phenylhydrazin tritt keine Reaktion ein, die Base bleibt unverändert.[1])

Einwirkung von primären aromatischen Aminen. Überführung des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids und der Pseudobase in Arylisochinoliniumchlorid.

Anilin und Toluidin wirken auf das Chlorid zunächst in der Weise ein, daß die vorhin beschriebene Carbinolbase entsteht[2]); man kann das Chlorid in Wasser lösen und dann das Amin zusetzen oder auch das Chlorid mit dem Amin verreiben und die Carbinolbase durch Zusatz von Alkohol und Wasser zur Abscheidung bringen. Durch die Überführung in den *Methyl-* oder *Äthyläther* läßt sich die Base mit Sicherheit identifizieren.

Löst man aber das Chlorid in Methyl- oder Äthylalkohol und setzt dann Anilin zu, so scheiden sich bei längerem Stehen rote, kugelige Krystallaggregate aus, die aber nicht einheitlicher Natur sind. An Aceton gibt die Substanz *Pseudobase* ab unter Zurücklassung eines gelben krystallinischen Körpers, welcher verschieden ist, je nachdem Methyl- oder Äthylalkohol angewendet wurde. Der mit Äthylalkohol entstehende Körper kann aus Essigäther umkrystallisiert werden, er bildet kleine gelbe bei 170° schmelzende Kryställchen, entsteht aber nur in geringer Menge und ist nicht näher untersucht worden.

[1]) Die entsprechende Base der Pyridiniumreihe reagiert dagegen mit Phenylhydrazin, es entsteht das schon beschriebene schwarze Hydrazid [diese Annalen **333**, 304 u. 326 (1904)].

[2]) Aliphatische Amine wirken genau wie Alkali; Verbindungen, wie sie in der Pyridinreihe beobachtet worden sind, entstehen hier nicht. Läßt man die Einwirkung in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung vor sich gehen, so bilden sich die Äther der Pseudobase.

Digitized by Google

Bedeutend besser sind die Ausbeuten beim Methylalkoholprodukt, 3 g Chlorid lieferten 1,5 g in Aceton unlösliche Verbindung in Form eines gelben krystallinischen Pulvers vom Schmelzp. 161°. In warmem Aceton löst sie sich unter Zersetzung, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie nicht löslich. Die Analysen haben Zahlen ergeben, aus denen sich eine einigermaßen wahrscheinliche Formel nicht berechnen läßt. Gegen Alkali, auch gegen alkoholisches, ist die Verbindung recht beständig, von alkoholischer Salzsäure wird sie dagegen leicht zersetzt; es entsteht *Dinitranilin* und *Phenylisochinoliniumchlorid.*[1])

Wirkt das primäre Amin aber in der Wärme auf das Chlorid ein, so findet Spaltung statt, es entsteht *Dinitranilin* und *Arylisochinoliniumchlorid.* Die Ausbeute ist aber eine sehr schlechte, es entstehen viel Nebenprodukte. Bessere Resultate erhält man, wenn an Stelle des Chlorids die *Pseudobase* in der einen oder anderen Form angewendet wird. Wir haben auf diese Weise das *Phenyl-* und das *p-Tolylisochinoliniumchlorid* dargestellt.

Phenylisochinoliniumchlorid, $C_9H_7N(C_6H_5)Cl$, $2H_2O$.

Die Pseudobase — Carbinol- oder indifferente Form — wird mit 25—30 Tln. Alkohol und 1—1,5 Tln. Anilin 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht oder so lange bis alles in Lösung gegangen ist. Man läßt erkalten, filtriert von ausgeschiedenen roten Nebenprodukten ab, übersättigt mit Salzsäure und fällt das entstandene Dinitroanilin mit Wasser aus. Das Filtrat wird von neuem mit Salzsäure versetzt, um die Fällung des Anilins durch Quecksilberchlorid zu verhindern und dann das Isochinoliniumsalz durch Zusatz einer gesättigten Quecksilberchloridlösung als Quecksilberdoppelsalz gefällt. Das Doppelsalz wird abfiltriert, in heißem Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat dampft

[1]) Vgl. im übrigen die Dissertation Marburg 1911 S. 45—47.

Digitized by Google

man zur Sirupdicke ab und läßt im Exsiccator stehen; das Phenylisochinoliniumchlorid krystallisiert dann aus.

Die Ausbeute ist schlecht, die Carbinolbase lieferte 28 Proz. der berechneten Menge, die zweite Form bis 37 Proz.

Noch geringer ist die Ausbeute (15—20 Proz.), wenn man direkt von dem Dinitrophenylisochinoliniumchlorid ausgeht; das Verfahren ist dasselbe. Neben dem Dinitroanilin entsteht hier immer *Dinitrodiphenylamin*, welches sich nur durch Einwirkung von Anilin auf Dinitrochlorbenzol gebildet haben kann; die schon angedeutete Spaltung des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids in seine Komponenten macht sich hier bemerkbar.

Das *Phenylisochinoliniumchlorid* krystallisiert aus der konz. wäßrigen Lösung in feinen Nadeln, welche beim Liegen an der Luft undurchsichtig werden; durch Lösen in absolutem Alkohol und Zusatz von wasserfreiem Äther kann es gereinigt werden. In schönen, langen, durchsichtigen Nadeln erhält man es beim Umkrystallisieren aus warmem, alkoholfreiem Chloroform. Das Salz enthält 2 Mol. Wasser, beim Trocknen im Vakuum bei 50—60° verliert es über 10 Proz. an Gewicht, färbt sich dabei aber schön braun.

Zur Analyse wurde das aus Chloroform umkrystallisierte, kurze Zeit im Exsiccator getrocknete Salz benutzt.

I. 0,1472 g gaben 0,3520 CO_2 und 0,0802 H_2O.
II. 0,1184 g „ 0,0622 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{12}NCl, 2H_2O$	Gef. I	Gef. II
C	64,84	65,22	—
H	5,81	6,09	—
Cl	12,77	—	12,99

Alkali, Soda und Ammoniak bewirken in der Lösung des Chlorids einen weißen Niederschag, der von verdünnter Säure sofort wieder gelöst wird; Pikrinsäure gibt einen gelben Niederschlag von *Pikrat*, welcher aus Alkohol in feinen leuchtend gelben Nädelchen vom Schmelzp. 136—137° krystallisiert.

Digitized by Google

Das *Platindoppelsalz*, scheidet sich als weißlicher Niederschlag ab, der beim Stehen hellorange und krystallinisch wird. Auß heißem Wasser krystallisiert das Salz in orangefarbenen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 228—229°.

I. 0,2055 g gaben 0,3293 CO_2 und 0,0570 H_2O.
II. 0,0902 g „ 0,0215 Pt.

	Ber. für $(C_{15}H_{12}N)_2PtCl_6$	Gef. I	Gef. II
C	43,92	43,70	—
H	2,59	3,10	—
Pt	23,76	—	23,83

Das *Quecksilberdoppelsalz*, durch Fällen mit Quecksilberchlorid dargestellt, bildet einen weißen Niederschlag: aus heißem Wasser läßt es sich umkrystallisieren, man erhält weiße bei 183—184° schmelzende Nädelchen.

Phenylisochinoliniumdichromat, $(C_9H_7N.C_6H_5)_2Cr_2O_7$.

Durch Fällen mit Kaliumdichromat und Umkrystallisieren aus heißem Wasser dargestellt. Kleine hellorangegelbe Krystalle, welche sich beim Erhitzen allmählich zersetzen, ohne zu verpuffen; bei etwa 195° tritt Zusammensintern ein.

0,1406 g gaben 0,0342 Cr_2O_3.

	Ber.	Gef.
Cr	16,59	16,65

p-Tolylisochinoliniumchlorid, $C_9H_7N(C_6H_4CH_3p)Cl, 2H_2O$.

Man geht auch hier am besten von der Pseudobase aus und verfährt genau wie bei der Darstellung der Phenylverbindung. Die Ausbeute betrug bis 33 Proz. der berechneten.

Die Verbindung stimmt in Löslichkeit und Eigenschaften fast vollständig mit dem Phenylderivat überein; durch Lösen in absolutem Alkohol und Zusatz von Äther erhält man sie leicht rein, sie krystallisiert in farblosen Nadeln, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten und beim Liegen an der Luft verwittern.

Digitized by Google

Beim Trocknen im Vakuum bei 60° betrug der Gewichtsverlust 12,34 Proz., während sich für 2 Mol. H_2O 12,68 Proz. berechnen. Das Salz zeigte aber schon Dunkelfärbung. Zur Analyse wurde kurze Zeit im Vakuum getrocknet.

0,2110 g gaben 0,5093 CO_2 und 0,1160 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}NCl$, $2H_2O$	Gef.
C	65,84	65,83
H	6,22	6,15

Platindoppelsalz. Durch Fällung dargestellt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Hellorangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 216—217°.

Einwirkung von aromatischen Hydrazinen auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid.

Die Versuche sind mit *Phenyl-*, *p-Tolyl-* und *as. Methylphenylhydrazin*[1]) angestellt worden; bei der Einwirkung in kalter alkoholischer Lösung entsteht ein roter amorpher Niederschlag, der mit verdünnter Salzsäure wieder farblos in Lösung geht, er gleicht der Pseudobase und könnte eine Verbindung dieser Base mit Hydrazin sein, da er beim Kochen mit Alkohol in das schwarze Hydrazid übergeht. Näher untersucht haben wir die roten Körper vorläufig nicht. Bei den schwarzen Hydraziden nehmen wir wie in der Pyridinreihe eine Aufspaltung des Ringes an. (Vgl. die Einleitung.)

Phenylhydrazinverbindung,

$(NO_2)_2C_6H_3-NH-CH=CH-C_6H_4-CH=N-NH-C_6H_5$.

5 g Chlorid werden in 100 ccm Alkohol gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und 5 ccm Phenylhydrazin, gelöst in etwas Alkohol, hinzugefügt. Es tritt Rotfärbung ein und bei weiterem Erhitzen scheidet sich plötzlich ein Brei schwarzer feiner Nädelchen aus; man saugt ab, wäscht erst mit warmem Alkohol, dann mit salzsäurehaltigem Wasser.

[1]) Hydrazinhydrat bewirkt Fällung der Pseudobase.

Digitized by Google

Die *Phenylhydrazinverbindung* ist in Alkohol, Benzol, Chloroform sehr schwer löslich, läßt sich aber aus heißem Aceton umkrystallisieren, man erhält schwarze glänzende Nadeln vom Schmelzp. 183—184°.

I. 0,1930 g gaben 0,4390 CO_2 und 0,0749 H_2O.
II. 0,1304 g „ 20,2 ccm Stickgas bei 17° u. 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_4N_5$	Gef. I	II
C	62,49	62,03	—
H	4,25	4,34	—
N	17,39	—	17,43

Alkoholische Salzsäure spaltet die Hydrazinverbindung unter Bildung von *Dinitranilin* und dem unten beschriebenen *Anilinoisochinoliniumchlorid.*

p-Tolylhydrazinverbindung,

$(NO_2)_2C_6H_3—NH—CH=CH—C_6H_4—CH=N—NH—C_7H_7$.

Wird in derselben Weise dargestellt, wie die Phenylverbindung und scheidet sich in feinen schwarzen Blättchen mit einem Stich ins Rötliche ab. Es ist schwer löslich, auch in heißem Aceton, läßt sich aber in kleinen Mengen daraus umkrystallisieren, man erhält schwarze, rötlich schimmende Blättchen vom Schmelzp. 185—186°.

Die Hauptmenge wurde durch Auskochen mit Aceton gereinigt.

I. 0,1575 g gaben 0,3644 CO_2 und 0,0655 H_2O.
II. 0,2242 g „ 32 ccm Stickgas bei 15° u. 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{19}O_4N_5$	Gef. I	II
C	63,28	63,10	—
H	4,59	4,65	—
N	16,79	—	16,32

Gegen alkoholische Salzsäure verhält sich die Tolylverbindung wie die Phenylverbindung; es tritt Spaltung ein.

Methylphenylhydrazinverbindung,

$(NO_2)_2C_6H_3—NH—CH=CH—C_6H_4—CH=N—N(CH_3)C_6H_5$.

5 g Chlorid werden in 40 ccm Alkohol gelöst und die Lösung mit einer Mischung von 5 ccm asym. Methyl-

Digitized by Google

phenylhydrazin in 10 ccm Alkohol versetzt; man erwärmt auf dem Wasserbad bis zur Abscheidung eines dunkel rotbraunen Breies, saugt ab und krystallisiert aus heißem Aceton um.

Rotbraune Blättchen vom Schmelzp. 181—182°, etwas leichter löslich, wie die Phenylverbindung.

0,2202 g gaben 32,3 ccm Stickgas bei 18° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{19}O_4N_5$	Gef.
N	16,79	16,95

Beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure tritt Spaltung in *Dinitranilin* und *Methylanilinoisochinoliniumchlorid* ein.

Spaltung der Hydrazine durch Salzsäure. Überführung in Arylaminoisochinoliniumchloride.

Durch Salzsäure werden die schwarzen Hydrazinverbindungen in alkoholischer oder essigsaurer Lösung leicht gespalten; es entsteht *Dinitranilin* und ein *quaternäres Chlorid*, welches wir als ein *Arylaminoisochinoliniumchlorid* auffassen (vgl. die Einleitung).

Anilinoisochinoliniumchlorid,

$C_9H_7N.(NHC_6H_5).Cl$.

10 g rohes, aber gut ausgewaschenes Phenylhydrazid werden mit 100 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure (1,19 spez. Gew.) so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist und die Farbe sich nicht mehr ändert. Eine vollständige Entfärbung tritt aber nicht ein, die Flüssigkeit bleibt rötlichgelb. Nach dem Erkalten setzt man 200 ccm Wasser zu, das Dinitranilin scheidet sich fast vollständig und nahezu rein ab; es wird abfiltriert, das Filtrat im Wasserbade vorsichtig eingeengt, wieder mit Wasser aufgenommen, filtriert, mit Tierkohle geschüttelt, wieder filtriert, und dann im Wasserbade zur Trockne verdampft. Man läßt noch einige Tage im Vakuumexsiccator stehen, löst dann in absolutem Alkohol und fällt mit Äther aus. Die Aus-

Digitized by Google

beute beträgt 5—6 g, doch ist das Salz noch nicht ausreichend rein; man löst nochmals in Wasser, schüttelt mit etwas Tierkohle, trocknet vollständig und krystallisiert aus wenig absolutem Alkohol um; der in Lösung bleibende Rest wird durch Äther ausgefällt. Auch durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung mit Äther läßt sich das Salz reinigen, die ersten Ausscheidungen enthalten die Verunreinigungen.

Das *Anilinoisochinoliniumchlorid* krystallisiert in dicken, anscheinend monoklinen, schwach gelblichen Prismen von bitterem Geschmack; es schmilzt bei 198—200°, in Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich, weniger in Chloroform, in Äther fast unlöslich.

Die Krystalle enthalten 1 Mol Wasser, an trockner Luft verwittern sie etwas; beim Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz verloren sie 6,79 Proz. am Gewicht, während sich für 1 Mol H_2O 6,85 Proz. berechnet.

I. 0,2327 g, lufttrocken, gaben 0,5648 CO_2 und 0,1144 H_2O.
II. 0,1156 g, „ „ 0,0608 AgCl.
III. 0,2270 g, wasserfrei, gaben 0,5820 CO_2 und 0,1051 H_2O.
IV. 0,3121 g, „ „ 30 ccm Stickgas bei 16° und 760,7 mm Druck.

	Ber. für		Gef.			
	$C_{15}H_{13}N_2Cl, H_2O$	$C_{15}H_{13}N_2Cl$	I	II	III	IV
C	65,56	70,15	66,19	—	69,92	—
H	5,50	5,11	5,50	—	5,28	—
Cl	12,91	—	—	13,01	—	—
N	—	10,92	—	—	—	11,19

Gegen Salzsäure ist die Verbindung beständig, Alkali zerlegt sie sofort (vgl. unten); mit Kaliumbichromat entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, Pikrinsäure gibt ebenfalls eine Fällung. Das entstehende Pikrat kann aus heißem Wasser oder wenig Alkohol umkrystallisiert werden; es bildet glänzende, leuchtend gelbe Nadeln vom Schmelzp. 151°.

Platindoppelsalz. Orangegelber krystallinischer Niederschlag, aus heißem Wasser umkrystallisiert, kleine röt-

Digitized by Google

lichgelbe Krystalle, welche bei 190° unter Schwarzwerden schmelzen.

Einwirkung von Alkali. Auf Zusatz von Alkali, Soda oder Ammoniak entsteht in der wäßrigen Lösung des Chlorids ein roter Niederschlag, der sich fast vollständig unter Rückbildung des Chlorids in verdünnter Salzsäure löst. Der Niederschlag ist nicht einheitlich, der Hauptsache nach dürfte er aus der wenig gefärbten *Pseudobase* bestehen, welcher eine dunkelrote Verbindung beigemengt ist; die wir für eine eigenartige *Azoverbindung* $C_9H_7{=}N{=}N{-}C_6H_5$ halten, entstanden aus dem Chlorid durch Abspaltung von Salzsäure (vgl. im übrigen die Einleitung).

Daß es sich hier um zwei Verbindungen handelt, erkennt man leicht, Methyl- und Athylalkohol lösen beim Erwärmen hauptsächlich die rote Verbindung, es bleibt ein nur schwach gefärbter Rückstand. Versetzt man die Lösung des Chlorids in verdünnter Essigsäure tropfenweise mit Alkali, so tritt zunächst eine gelblichweiße Fällung ein, erst später wird der Niederschlag rot.

Eine Trennung der beiden Verbindungen oder auch nur die Reindarstellung der einen ist nicht gelungen, auch haben wir vergebens versucht, eine Abspaltung von Salzsäure durch Behandeln des Chlorids mit Pyridin, Chinolin oder Anilin zu erreichen.

Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure. Wir hofften das Chlorid durch Reduktion in Anilin und Isochinolin spalten zu können, was in gutem Einklang mit der angenommenen Formel stehen würde. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure tritt jedenfalls auch Spaltung ein; Isochinolin haben wir durch Überführung in das *Pikrat* und durch Darstellung und Analyse des *Platindoppelsalzes* ganz sicher nachweisen können. Der Nachweis von Anilin ist dagegen nicht gelungen, obwohl der Versuch mehrfach wiederholt und ausreichend Material angewendet worden ist.

Digitized by Google

p-Toluidinoisochinoliniumchlorid,

$C_9H_7N(NH-C_6H_4.CH_3)Cl$.

Aus dem schwarzen Tolylhydrazid in derselben Weise dargestellt wie die Anilinoverbindung und in ähnlicher Weise gereinigt.

Schwachgelbe rhombische Tafeln, die ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die Anilinverbindung.

Zur Analyse wurde bei 70° im Vakuum getrocknet.

0,2024 g gaben 0,5242 CO_2 und 0,1044 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	70,96	70,64
H	5,58	5,77

Gegen Alkali verhält sich die Toluidinverbindung genau wie die Anilinverbindung; es entsteht ein roter, in verdünnten Säuren löslicher Niederschlag.

Methylanilinoisochinoliniumchlorid,

$C_9H_7N(N(CH_3)C_6H_5)Cl$.

Die Spaltung des Hydrazids durch alkoholische Salzsäure erfolgt leicht; die Reinigung des Chlorids bietet aber Schwierigkeiten. Man führt es am besten nach dem Schütteln der wäßrigen Lösung mit Tierkohle in das Quecksilberdoppelsalz über, wäscht dieses gut aus und zerlegt es mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung wird dann eingedampft, das Salz gut getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und durch Äther zur Abscheidung gebracht.

Lange schwachgelbliche Nadeln, wie die Anilidoverbindung leicht löslich in Alkohol und in Wasser, nicht löslich in Äther.

Zur Analyse wurde im Vakuum von 80° getrocknet.

0,1023 g gaben 0,2648 CO_2 und 0,0510 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	70,96	70,59
H	5,58	5,55

Alkali bewirkt in der wäßrigen Lösung des Chlorids einen weißen Niederschlag, der sich in verdünnter Salz-

Digitized by Google

säure löst und wohl die Pseudobase sein dürfte. Die Bildung einer Azoverbindung wie bei dem Anilinoderivat ist hier ausgeschlossen (vgl. die Einleitung).

Das *Pikrat*, aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildet feine gelbe Nadeln, welche bei 170° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.

Das *Merkuridoppelsalz* krystallisiert aus heißem Wasser in feinen flockigen Nadeln vom Schmelzp. 174°.

Platindoppelsalz. Orangefarbener krystallinischer Niederschlag bei 185° schmelzend.

I. 0,2114 g gaben 0,3372 CO_2 und 0,0646 H_2O.
II. 0,1288 g „ 0,0284 Pt.

	Ber. für $(C_{16}H_{15}N_3)_2PtCl_6$	Gef. I	Gef. II
C	43,75	43,51	—
H	3,45	3,42	—
Pt	22,19	—	22,05

(Geschlossen den 16. Februar 1913.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.

Zur Kenntnis des Anthracens.

III. Über Derivate des Anthrons;

von *Kurt H. Meyer* und *Albert Sander.*

(Eingelaufen am 21. Dezember 1912.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns gezeigt, daß das meso-Phenol des Anthracens in zwei desmotropen Formen existiert, dem Anthranol und dem Anthron.[1]) Letzteres, also das Ketoderivat, ist die stabile Form, die auch beim Gleichgewicht in Lösung bei weitem überwiegt. Auch das Anthrahydrochinon und sein Monomethyläther wurden in ihren desmotropen Formen erhalten; bei ihnen sind jedoch die Enole stabil. Der Ersatz des Wasserstoffatoms in p-Stellung zur Hydroxylgruppe durch Hydroxyl oder Methoxyl verschiebt also die Beständigkeit der einzelnen Formen.

Wir haben nun den Einfluß der Substitution in p-Stellung auf die Desmotropie und die Lage des Gleichgewichts untersucht und gleichzeitig festzustellen versucht, ob die Desmotropie bei allen Anthronderivaten erhalten bleibt.

I. *Phenylanthron und Phenylanthranol.*

Das von Baeyer[2]) beschriebene Phenylanthranol ist in Wirklichkeit das Keton, nämlich Phenylanthron (Formel I).

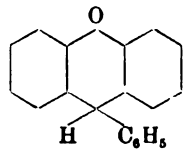
Das geht unzweifelhaft daraus hervor, das seinen frisch hergestellten Lösungen jede Fluorescenz fehlt, daß

[1]) Diese Annalen **379**, 37 (1911).

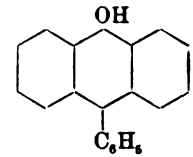
[2]) Diese Annalen **202**, 54 (1880).

Digitized by Google

es in kaltem Alkali unlöslich ist und nicht mit Brom in alkoholischer Lösung reagiert. Löst man es in heißer Alkalilauge auf und fällt in der Kälte mit Säure aus, so erhält man das isomere Enol, das Phenylanthranol:

I. 

Phenylanthron
(farblos, nicht fluorescierend, unlöslich in Alkali)

II. 

Phenylanthranol
(gelb, stark grünblau fluorescierend, löslich in Alkali)

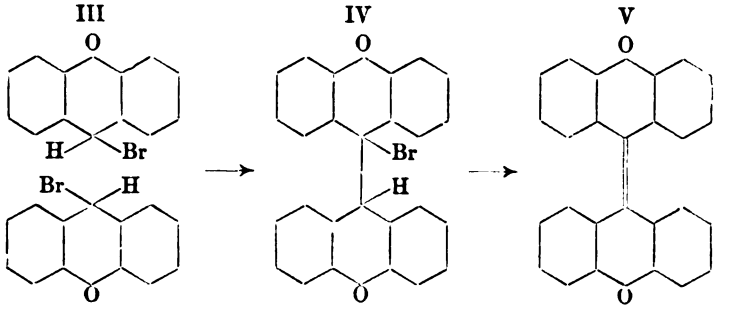
Dieses entspricht in allen Eigenschaften dem früher beschriebenen Anthranol: es fluoresciert stark grünblau, wird von Brom momentan oxydiert und ist in alkalischer Lösung sehr luftempfindlich.

Phenylanthranol ist noch unbeständiger als Anthranol: es geht schon beim Umkrystallisieren und beim Aufbewahren im Exsiccator rasch in Phenylanthron über.

II. *p-Amidoanthron und p-Anilidoanthron.*

Um den Einfluß der Amidogruppe zu untersuchen, versuchten wir das p-Amidoanthron und sein Desmotropes, das p-Amidoanthranol darzustellen, die als Typus für die Desmotropie der Amidophenole dienen sollten. Wir untersuchten zunächst die Einwirkung von Ammoniak auf Bromanthron, die analog der Bildung von Oxanthron direkt zum Amidoanthron führen sollte. Die Reaktion verlief jedoch in anderer Richtung, indem durch das Ammoniak aus 2 Mol. Bromanthron (III) 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten wurde und sich 10-Bromdianthron (IV) bildete. Der neue Körper geht durch Erhitzen für sich und in Lösung, besonders leicht bei Gegenwart von Kupferpulver, in Bianthron (V) über.

Digitized by Google



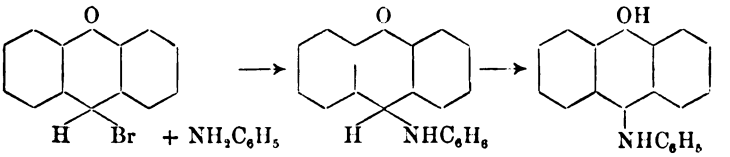
Auch die Einwirkung von Ammoniak auf Dibromanthron, die zum Anthrachinonimin führen sollte, ergab nicht das gewünschte Resultat.

Wir hofften nun, durch Reduktion von Nitroanthron zum Ziel zu kommen. Zink in Eisessig führte jedoch zum Anthron, Zink in alkalischer Lösung zum Anthrahydrochinon.

Dagegen ließ sich das p-Amidoanthranol in sehr unreinem Zustande durch Reduktion von Benzolazoanthranol mit Zinkstaub in alkoholischer Natronlauge erhalten. Reduziert man in der Kälte, so erhält man ein Produkt, das sich orangefarben in wäßrigem Alkali auflöst und aus der alkalischen Lösung durch Säuren in gelben Flocken gefällt wird, die in Lösung sehr starke, grüne Fluorescenz zeigen. Es besteht zu etwa $^2/_3$ aus dem gesuchten p-Amidoanthranol. Durch Säuren wird es sehr leicht in Anthrahydrochinon und Ammoniak gespalten

Wir gaben schließlich die Versuche auf, den Körper rein zu isolieren, da es uns gelang, das p-Anilidoanthron und sein Desmotropes darzustellen und an ihnen alle Eigenschaften dieser Körperklasse zu studieren.

Das *p-Anilidoanthron* entsteht durch Umsetzung von Bromanthron mit Anilin; durch Alkalien wird es in das *p-Anilidoanthranol* übergeführt.



Digitized by Google

Das *Keton* ist schwach gelbstichig; seine frischen Lösungen fluorescieren nicht. Beim Erwärmen tritt unter Isomerisation zum Enol eine intensive gelbgrüne Fluorescenz auf und die Lösungen färben sich gelb bis orange. In alkoholischer Lösung läßt sich die Umlagerung sehr beschleunigen durch eine Spur Salzsäure, noch mehr durch etwas Natriumacetat. Beide Katalysatoren führen nach kurzer Zeit das Maximum der Fluorescenz, also das Gleichgewicht herbei, das sich sonst erst nach längerem Kochen einstellt.

Das *Enol* ist braunrot; die Lösungen fluorescieren stark gelbgrün. In Alkali löst es sich mit orangeroter Farbe. Es ist sehr empfindlich gegen Halogen wie auch gegen Luftsauerstoff. Die starke Fluorescenz der frischen Lösung geht auf Zusatz von Katalysatoren nur wenig zurück: das Gleichgewicht liegt offenbar sehr weit zugunsten des *Enols*. Eine Ausnahme macht Eisessig, in dem die Ketonform stark begünstigt erscheint.

Die Umlagerungsgeschwindigkeit beider Isomeren ist ziemlich groß in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Eisessig. In Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff tritt erst nach längerer Zeit Umlagerung ein.

Es wurden nun Versuche angestellt, colorimetrisch die Umlagerungsreaktionen zu verfolgen, um so in ähnlicher Weise die Lichtabsorption im sichtbaren Spektrum zur Gleichgewichtsbestimmung zu verwerten, wie es Hantzsch[1]) bei der ultravioletten Absorption des Acetessigesters getan hat. Unsere Versuche ergaben jedoch nur sehr ungenaue Werte, da sich zu leicht durch Oxydation das tief farbige Anthrachinonanil bildet.

Das Anilidoanthranol wird nämlich sehr leicht durch Luftsauerstoff oder andere Oxydationsmittel zum *Anthrachinonanil* oxydiert. Dieses ist tiefrot gefärbt und bildet blutrote Lösungen; das ist bemerkenswert, da das Anthrachinondianil nur gelb ist.[2]) Das Anthrachinonanil

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3049 (1910).
[2]) Vgl. folgende Arbeit, S. 178.

Digitized by Google

haben wir auch direkt aus Dibromanthron und Anilin darstelleu können.

Durch Benzoylieren in Pyridin mit Benzoylchlorid wurde der gelbe Sauerstoffbenzoylester erhalten; er fluoresciert schwach blaugrün. Die Acetylierung mit Acetylchlorid in Pyridin führte zu Gemengen von acetylierten Produkten.

Durch Umsetzung von Bromanthron mit anderen Aminen kann man zu anderen substituierten Aminoanthronen und ihren Desmotropen gelangen. Wir haben noch die Derivate mit β-Naphthylamin dargestellt; das Enol ist hier sehr dunkel, fast schwarz, das Keton gelb gefärbt. Sie schließen sich eng an die Anilinderivate an.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren in alkoholischer oder essigsaurer Lösung werden alle hierher gehörigen Verbindungen in das Amin und in Anthrahydrochinon gespalten. Im Flavanthren dagegen, in welchem ja die gleiche Bindung zwischen Stickstoff und meso-Kohlenstoffatom vorkommt, ist sie viel fester. Offenbar wird sie durch die Bindung der anderen Kerne untereinander verstärkt.

III. *Nitroanthron und Nitroanthranol.*

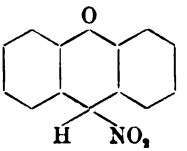
Wie vor einigen Jahren von Meisenheimer[1]) gezeigt wurde, läßt sich das farblose Nitroanthron durch Lösen in heißem Alkali und Ausfällen mit Säuren in eine isomere, rote, alkalilösliche Form verwandeln.[2]) Meisen-

[1]) Diese Annalen **330**, 177 (1904).

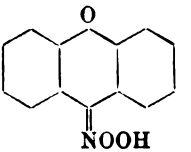
[2]) Hantzsch u. Korczynski, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1216 (1909), beschreiben noch ein drittes, gelbes, äußerst labiles Isomeres des Nitroanthrons, das sie als Nitroanthranol ansprechen. Sie nehmen an, daß in der alkalischen Lösung das aci-Nitroanthron vorhanden ist, das beim Ansäuern, Ausäthern und Abdampfen in Nitroanthranol übergeht; dieses verwandelt sich schon bei tiefer Temperatur plötzlich wieder in aci-Nitroanthron, das dann langsam farbloses Nitroanthron bildet. Wir haben das neue Isomere bis jetzt nicht erhalten; wir halten es aber für ganz ausgeschlossen, daß der plötzliche Übergang der gelben in die rote Form eine Isomerisation zwischen der Anthranol- und aci-Anthronform darstellt, da alle

Digitized by Google

heimer nimmt an, daß es sich dabei um eine Isomerie zwischen Nitro- und Isonitrokörper handle:

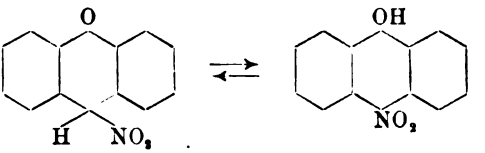


Nitroanthron



Isonitroanthron

Uns erscheint es viel wahrscheinlicher, daß hier die gleiche Isomerie wie bei allen übrigen Derivaten des Anthrons vorliegt, nämlich eine Isomerie zwischen *Anthron und Anthranol.*



Nitroanthron Nitroanthranol

Für diese Auffassung spricht die völlige Analogie beider Erscheinungen; hier wie beim Anthron stellen sich in Lösungen Gleichgewichte beider Formen ein, hier wie dort ist die Enolform gefärbt, nur daß durch die Nitrogruppe ähnlich wie durch die Anilidogruppe die Farbe mehr nach rot verschoben erscheint. Auch hier reagiert das Enol mit Brom und mit Oxydationsmitteln. Daß die gelbe Lösung des Nitroanthranols nicht fluoresciert, ist nach den Darlegungen Kauffmanns[1]) über den fluorescenzhemmenden Einfluß der Nitrogruppe erklärlich.

Meisenheimer stützt seine Ansicht unter anderem auch darauf, daß es ihm nicht gelang, Acylverbindungen des Nitroanthranols herzustellen. Allerdings lassen sich die Lösungen in wäßrigen Alkalien nicht acylieren; doch erhält man leicht die Acylverbindungen durch Behandeln

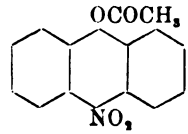
---

diese Isomerisationen meßbar langsam verlaufen. Vielmehr handelt es sich nach unserer Meinung um Dimorphie, womit übereinstimmt, daß die gelbe und die rote Form identische Lösungen bilden.

[1]) „Fluorescenz u. Konstitution", Ahrens Sammlg., Bd. 11, 80.

Digitized by Google

der Pyridinlösung mit Säurechloriden. In der Pyridinlösung ist, wie ihre rote Farbe zeigt, das Enol vorhanden; es läßt sich mit verdünnter Salzsäure aus ihr in roten Flocken ausfällen. Man kann daher annehmen, daß in diesem Falle der rote Enolkörper und nicht das farblose Keton acetyliert wird und somit das Enol die gleiche Konstitution wie die Acylkörper besitzt. Die Acylverbindungen haben nun zweifellos die Formel



und demnach dürfte wahrscheinlich auch dem Enol die Formel des „Nitroanthranols“ und nicht des aci-Nitroanthrons zukommen. Hierzu stimmt auch die intensiv gelbe Farbe der Acylverbindungen; ebenso wie sich von dem rotbraunen Anilidoanthranol gelbe Acylverbindungen ableiten, so entspricht dem roten Nitroanthranol ein gelbes Acetat und Benzoat.

IV. *Das Gleichgewicht der Anthronderivate in Lösung.*

Um den Einfluß der Substituenten auf das Gleichgewicht zahlenmäßig festlegen zu können, haben wir das Gleichgewicht verschiedener Derivate in absolut alkoholischer Lösung bestimmt. Da hier ebenso wie bei den aliphatischen Keto-Enoldesmotropen nur das Enol, also das Anthranol, mit Brom reagiert, so kann man den Anteil des Anthranols am Gleichgewicht durch Titration mit Bromlösung bestimmen. Beim Nitroanthron ist die Titration sehr einfach, da die Enolform in Lösung intensiv gelb gefärbt ist; man titriert bis zur Entfärbung. Man kommt zum gleichen Gleichgewichtswert, wenn man vom Nitroanthron oder vom Nitroanthranol ausgeht und die Lösungen genügend lange stehen läßt.

Bei den anderen Anthranolderivaten haben wir ihre intensive Fluorescenz als Indicator benutzt: belichtet

Digitized by Google

man die Lösung mit dem starken Lichtkegel eines Lichtbogens zwischen Eisenelektroden, so ist die Fluorescenz so deutlich, daß man beim Titrieren mit Bromlösung einen scharfen Umschlagspunkt erhält; sobald alles Anthranol bromiert ist, verschwindet die Fluorescenz. Zur Kontrolle dieser Methode haben wir in allen Fällen auch die frisch in Lösung dargestellten Enole titriert, die bis zum Verschwinden der Fluorescenz 2 At. Brom verbrauchten.

In der folgenden Tabelle sind die Konzentrationen des Enols beim Gleichgewicht in Prozenten angegeben.

Die Angaben beziehen sich auf etwa 0,1 prozentige alkoholische Lösungen bei Zimmertemperatur.

	Proz. Enol beim Gleichgewicht
Anthron	11
Nitroanthron	3
Phenylanthron	30
Methoxyanthron	etwa 40 (?)
Anilidoanthron	„ 80
Oxanthron	96

In Eisessig enthält Anthron nur 1,3 Proz. Enol beim Gleichgewicht. Dies entspricht der bei aliphatischen Keto-Enoldesmotropen gefundenen Gesetzmäßigkeit[1]), daß in Eisessig allgemein die Ketonform mehr begünstigt ist als in Alkohol.

In Benzol, Chloroform usw. wird bei allen Verbindungen das Gleichgewicht auch bei längerem Kochen nicht erreicht. In alkoholischer Lösung wird die Umlagerungsgeschwindigkeit sehr erhöht durch etwas konz. Salzsäure, noch mehr durch Natriumacetat, ebenso wie bei den aliphatischen Desmotropen. Sehr rasch isomerisiert Pyridin, in welchem sich alle Anthrone sofort mit der Farbe der Anthranole lösen.

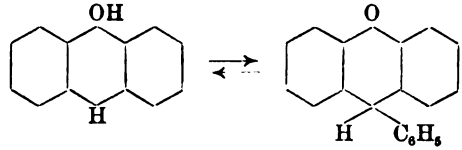
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2843 (1912).

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

I. Phenylanthranol und Phenylanthron.



Phenylanthron, bisher als Phenylanthranol beschrieben, ist in reinem Zustand gelbstichig weiß und löst sich ohne Fluorescenz in Lösungsmitteln. Beim Kochen, besonders auf Zusatz von Natriumacetat oder Salzsäure, tritt intensive, grünlich blaue Fluorescenz auf. Die frischen Lösungen des Phenylanthrons entfärben Bromlösung nicht.

Zur Darstellung des Phenylanthranols wurde das Anthron in heißem, verdünntem wäßrigen Alkali gelöst, mit Eis gekühlt, vom ausgeschiedenen Oxydationsprodukt abfiltriert, und in eisgekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegossen. Der schwefelgelbe Niederschlag löst sich mit intensiver Fluorescenz und hellgelber Farbe in den verschiedensten Lösungsmitteln; die Fluorescenz geht, besonders beim Kochen, rasch zurück. Bei allen Versuchen, den Körper umzukrystallisieren, wurde stets das farblose, nicht fluorescierende Phenylanthron zurückerhalten. Das Phenylanthranol geht im Exsiccator bald wieder in Phenylanthron über.

II. Gleichgewichte von Anthronderivaten.

Anthranol reagiert in allen Lösungsmitteln augenblicklich mit Brom; ist alles Anthranol verbraucht, so verschwindet die Fluorescenz.

Anthranol addiert dabei 2 At. Brom und geht in Bromanthron über, das mit Alkohol Äthoxyanthron bilden kann. Beide Verbindungen reagieren nicht mit Brom.

Zur Titration wurde die Lösung mit einem Lichtbogen zwischen Eisenelektroden belichtet, der abgeblendet war und dessen Licht durch eine Linse von 1 cm Durchmesser in einem scharf begrenzen Kegel in die Flüssig-

Digitized by Google

keit fiel; die Fluorescenz und ihr plötzliches Verschwinden waren dann auch in gefärbten Lösungen sehr deutlich zu sehen.

Titration von Anthranol.

Eine gewogene Menge Anthron wurde in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit $^1/_2$ ccm 10 prozentigem alkoholischem Kali versetzt und nach einiger Zeit stark abgekühlt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und sofort mit alkoholischer Bromlösung, deren Titer vor und nach der Bestimmung bestimmt wurde, titriert. Ein geringer Teil entzieht sich, sei es durch Oxydation, sei es durch Rückisomerisation, der Bestimmung.

0,0617 g Anthranol verbr. 5,8 ccm $^n/_{10}$-Br, entspr. 91 Proz. Enol.
0,0708 g „ „ 6,7 ccm $^n/_{10}$-Br „ 92 „ „ .

Titration von Gleichgewichtslösungen.

Gewogene Mengen Anthron wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, einige Tropfen konz. HCl zugefügt und 5 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und 24 Stunden verschlossen stehen gelassen.

Dann wurde mit verdünnter alkoholischer Bromlösung von bekanntem Gehalt titriert. Das Gleichgewicht wurde auch vom Anthranol aus erreicht: Anthron wurde in Alkohol gelöst, mit alkoholischem Kali in Anthranol verwandelt, dann mit alkoholischer Salzsäure angesäuert, aufgekocht und nach einigen Stunden titriert.

Lösungsmittel	g Substanz	ccm $^n/_{10}$-Br	Proz. Enol
	Vom Anthron ausgehend:		
abs. Alkohol	0,0983	1,1	11
„ „	0,0886	1,0	12
„ „	0,1122	1,3	11
„ „	0,1208	1,4	11
	vom Anthranol ausgehend:		
„ „	0,1370	1,3	9
„ „	0,1032	1,5	14
	vom Anthron aus:		
Methylalkohol	0,1436	1,3	9
„	0,1461	1,8	12

Digitized by Google

Beim Gleichgewicht enthält also eine absolut alkoholiche Lösung 89 Proz. Anthron und 11 Proz. Anthranol.

In Eisessig wurde das Gleichgewicht in genau derselben Weise bestimmt. Man kann direkt in Eisessig mit Brom in Eisessig titrieren.

0,1540 g	0,3 ccm $^n/_{10}$-Br	1,2 Proz. Enol,
0,1411 g	0,3 ccm $^n/_{10}$-Br	1,4 Proz. Enol.

In Benzol wird auch nach langem Kochen das Gleichgewicht nicht erreicht.

Das Gleichgewicht des Phenylanthrons

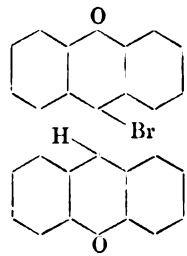
in absolutem Alkohol wurde in analoger Weise bestimmt.

Lösungsmittel	g Sbst.	ccm $^n/_{10}$-Br	Proz. Enol
	Vom Phenylanthron ausgehend:		
abs. Alk.	0,0856	2,9	32
„	0,1162	3,2	37
	vom Phenylanthranol aus:		
„	0,1352	3,2	32
„	0,1219	3,1	34

Wir versuchten weiter, das Gleichgewicht des Methoxyanthrons zu bestimmen. Daran hinderte uns aber seine große Zersetzlichkeit und Sauerstoffempfindlichkeit; die meisten Werte entsprachen einem Enolgehalt von etwa 40 Proz.; oft schieden die Lösungen beim Kochen Antrachinon ab und ergaben dann bei der Titration wesentlich kleinere Werte.

III. Versuche zur Darstellung von 9-Aminoanthron.

9-Bromdianthron,



In eine kaltgesättigte Lösung von 12 g Bromanthron in trocknem Benzol wird bis zur Sättigung

Digitized by Google

Ammoniak eingeleitet, wobei sich Bromammonium ausscheidet, von dem abfiltriert wird. Man versetzt mit dem halben Volum Gasolin; beim Stehen scheiden sich allmählich bernsteingelbe, glänzende Krystalle aus, die aus heißem Xylol umkrystallisiert werden. Bei mehrfachem Umkrystallisieren spaltet der Körper Bromwasserstoff ab, woraus sich auch die niederen Bromwerte der Analyse erklären. Ausbeute 9 g, Schmelzp. 187°.

I. 0,2546 g gaben 0,0992 AgBr.
II. 0,2863 g „ 0,1115 AgBr.

	Ber. für $C_{28}H_{17}O_2Br$	Gef. I	Gef. II
Br	17,18	16,58	16,58

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet der Körper unter lebhaftem Aufschäumen Bromwasserstoff ab; der Rückstand wurde aus heißem Xylol umkrystallisiert und als Bianthron[1]) identifiziert.

Am besten und fast quantitativ gelingt die Überführung in Bianthron durch Kochen der Xylollösung mit etwas Naturkupfer C; die braune Farbe der Lösung schlägt beim Kochen in dunkelgrün um und nach dem Abfiltrieren krystallisiert das Bianthron direkt aus; Schmelzp. 241°.

Bei Versuchen, durch Umsetzung von Dibromanthron mit Ammoniak das Anthrachinonmonimin zu erhalten, wurde, allerdings in schlechter Ausbeute, ebenfalls das 9-Bromdianthron gewonnen.

Reduktion des Benzolazoanthranols.

5 g Benzolazoanthranol und 30 g Zinkstaub wurden mit 20 ccm Alkohol übergossen und unter völligem Ausschluß von Sauerstoff in einer Stickstoffatmosphäre allmählich mit 30 ccm 20 prozentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich, die tiefblaue Farbe des Benzolazoanthranols verschwindet und es tritt eine rein hellrote, in dünnen Schichten orangegelbe Farbe auf.

[1]) H. Meyer, Monatsh. 1909, 165.

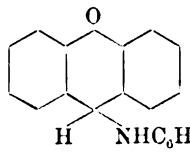
Digitized by Google

Dann wurde unter Luftabschluß in eisgekühlte verdünnte Essigsäure hineinfiltriert, wobei das Reaktionsprodukt sich in citronengelben Flocken ausscheidet; im Filtrat wurde Anilin nachgewiesen. Das abfiltrierte, ausgewaschene und auf Ton getrocknete Produkt ist rein gelb; es löst sich mit intensiver gelbgrüner Fluorescenz in Äther, Alkohol usw. und ist mit orangegelber Farbe leicht löslich in Alkalien. Beim Kochen schlägt die gelbe Farbe allmählich in reines Rot um; beim Ansäuern fällt grünes Anthrahydrochinon aus. Durch Kochen mit Säuren entsteht ebenfalls Anthrahydrochinon. Die Darstellungsweise sowie die Eigenschaften des Körpers, die leichte Überführung in Anthrahydrochinon usw. beweisen, daß der Körper tatsächlich überwiegend aus Aminoanthranol besteht. Die Stickstoffbestimmung verschiedener Produkte zeigte, daß er zu etwa $^2/_3$ das gesuchte Produkt enthielt. Durch Umkrystallisieren war der Körper nicht von beigemengtem Anthrachinon und Anthrahydrochinon zu befreien.

I. 0,1591 g gaben 6,6 ccm Stickgas bei 18° u. 712 mm Druck.
II. 0,2226 g „ 8,8 ccm „ „ 20° „ 717 mm „ .

	Ber. für $C_{14}H_{11}NO$	Gef. I	Gef. II
N	6,70	4,5	4,4

IV. Derivate des Aminoanthrons.

Anilidoanthron, 

.

12 g Bromanthron werden in trocknem Benzol gelöst und mit 10 g Anilin versetzt. Man erwärmt die Lösung, aus der sich sofort ein Niederschlag abscheidet, kurze Zeit auf dem Wasserbade und setzt dann viel Gasolin zu. Der Niederschlag wird abgesaugt, zum Entfernen des Anilinbromhydrates mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen (im Vakuum) aus Chloroform

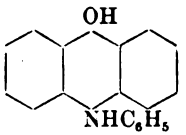
Digitized by Google

unter Gasolinzusatz umkrystallisiert. Schwach gelbstichige, platte, verfilzte Nadeln; beginnen bei 146° zu sintern und sich rot zu färben, schmelzen bei 154—156°, die Schmelze ist dunkelrot.

Anilidoanthron ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht — unter Isomerisierung zum Anthranol — löslich. Leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, schwer in Ligroin.

0,1886 g gaben 0,5813 CO_2 und 0,0949 H_2O.
0,1724 g „ 8,1 ccm Stickgas bei 18° u. 718 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{15}ON$	Gef.
C	84,17	84,06
H	5,30	5,63
N	4,91	5,19

Anilidoanthranol, 

.

Anilidoanthron wird mit ziemlich viel kaltem Alkohol versetzt und die entsprechende Menge alkoholischen Kalis hinzugefügt, wobei der Körper sich mit tief orangegelber Farbe löst. Man filtriert eventuell, säuert vorsichtig mit Eisessig an und fügt tropfenweise Wasser hinzu.

Dabei fällt das Enol in glänzenden, dunkel rotbraunen Krystallen aus, die nach mehrmaligem Umfällen aus Alkohol-Wasser bei 155° schmelzen.

0,1764 g gaben 0,4547 CO_2 und 0,0786 H_2O.
0,2372 g „ 11,0 ccm Stickgas bei 22° und 709 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{15}ON$	Gef.
C	84,17	84,37
H	5,30	4,99
N	4,91	5,00

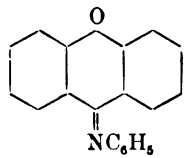
Leicht löslich mit orangeroter Farbe und intensiver gelbgrüner Fluorescenz in den meisten Solvenzien. Die Lösungen färben sich an der Luft rot und verlieren die

Digitized by Google

Fluorescenz; es entsteht dabei durch Oxydation Anthrachinonanil.

Die Lösungen des Anilidoanthrons beginnen nach einiger Zeit zu fluorescieren und sich gelb zu färben: die des Enols färben sich etwas heller. In Alkohol werden nach einigen Tagen beide Lösungen gleich tief gefärbt; sie enthalten dann, wie annähernde colorimetrische Versuche zeigen, mehr als $^3/_4$ an Enol. Die Lösungen in Eisessig sind beim Gleichgewicht sehr hellgelb gefärbt, in ihnen ist also viel weniger Enol vorhanden. Das Gleichgewicht wird — von beiden Isomeren ausgehend — in einigen Tagen erreicht in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Eisessig und Äther. Beim Abdunsten hinterlassen die Lösungen Gemenge beider Körper. In Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sind beide Isomere sehr lange haltbar.

Durch Kochen mit verdünnten alkoholischen Säuren werden beide Isomere in Anthrahydrochinon und Anilin gespalten. Diese Eigenschaft vereitelt auch eine genaue Titration; es bildet sich zu leicht etwas freies Anilin, das selbst Brom verbraucht. Doch lassen die Titrationen im Verein mit der colorimetrischen Bestimmung darauf schließen, daß sicher 80 Proz. Enol oder mehr beim Gleichgewicht vorhanden sind.

Anthrachinonanil, 

.

Anilidoanthron wird in alkoholischem Kali gelöst, mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von Ferricyankalium in verdünntem Alkohol versetzt. Die sofort ausfallenden roten Flocken krystallisieren aus heißem Ligroin in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Schmelzpunkt 123—124°.

Leicht löslich mit tiefroter Farbe in den meisten Mitteln. Durch Verküpen mit alkalischer Hydrosulfit-

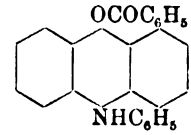
Digitized by Google

lösung entsteht Anilidoanthranol. Alkoholische Salzsäure spaltet rasch in Anthrachinon und Anilin.

0,1867 g gaben 0,5786 CO_2 und 0,0794 H_2O.
0,1762 g „ 7,9 ccm Stickgas bei 24° und 718 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{13}ON$	Gef.
C	84,78	84,52
H	4,63	4,76
N	4,95	4,85

Um die Konstitution des Anthrachinonanils sicherzustellen, haben wir es auch aus Dibromanthron mit Anilin dargestellt. Dibromanthron wurde in Benzol gelöst, Anilin hinzugefügt, darauf mit etwas Gasolin versetzt und nach 24 Stunden abgesaugt. Das Filtrat hinterläßt beim Eindunsten eine manchmal durch Schmieren verunreinigte Krystallmasse, die mit Alkohol verrieben, mit Gasolin gewaschen und schließlich nochmals aus Ligroin umkrystallisiert wird. Schmelzp. 124°, Mischprobe 124°.

Anilidoanthranolbenzoat, 

.

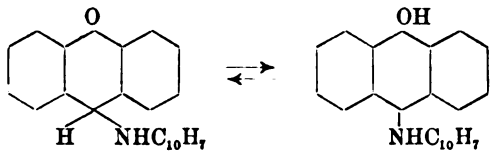
Anilidoanthron wird in Pyridin gelöst und vorsichtig unter Kühlung mit Benzoylchlorid versetzt und durchgemischt, bis die Masse gelb und fest wird. Man knetet mit Sodalösung, dann mit verdünnter Salzsäure, schließlich mit verdünntem Alkohol durch, wobei die anfangs ölige Masse fest wird, und krystallisiert zweimal aus Chloroform-Gasolin um. Schöne gelbe, blättrige Krystalle. Schmelzp. 226°. Löslich mit tiefgelber Farbe und geringer, grünblauer Fluorescenz in heißem Alkohol. Alkoholisches Alkali verseift zu Anilidoanthranol.

0,2567 g gaben 8,3 ccm Stickgas bei 22° und 713 mm Druck.

	Ber. für $C_{27}H_{19}O_2N$	Gef.
N	3,60	3,50

Digitized by Google

β-Naphthylamino-anthron und -anthranol,



Das Keton wurde aus Bromanthron und β-Naphthylamin in Benzol hergestellt. Gelbe Nadeln (aus Chloroform-Gasolin), Schmelzp. 179—180°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol; in heißem Alkohol entsteht langsam das Enol, kenntlich an der Fluorescenz.

0,1642 g gaben 6,5 ccm Stickgas bei 20° und 716 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{17}ON$	Gef.
N	4,18	4,33

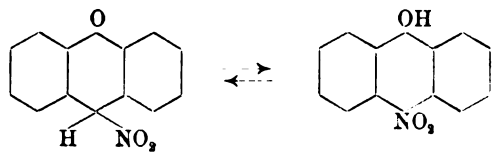
Das Enol entsteht aus dem Keton durch Lösen in Alkali und Fällen mit Säure (vgl. Anilidoanthranol). Blauschwarze Nadeln (aus Eisessigester-Ligroin), Schmelzpunkt 187—188°. Die Lösungen sind tief orange gefärbt und fluorescieren gelbgrün.

0,2198 g gaben 8,0 ccm Stickgas bei 21° und 719 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{17}ON$	Gef.
N	4,18	3,98

Anthrachinon-β-naphthylimid entsteht aus dem vorigen durch Oxydation mit Ferricyankalium. Dunkelrote Krystalle (aus Benzin), Schmelzp. 167—168°. Läßt sich zu dem vorigen Körper verküpen.

V. Nitroanthron und Nitroanthranol,



Darstellung von Nitroanthron.

Nitroanthron, das bisher nur durch Nitrieren von Anthracen in Isobutylalkohol in mäßiger Ausbeute zu erhalten war, wird auf folgende Weise gewonnen.

Digitized by Google

20 g Anthron werden in 300 ccm Eisessig gelöst und zu der auf 60° gehaltenen Lösung langsam unter Rühren eine Lösung von 7 ccm rauchender Salpetersäure in 50 ccm Eisessig gefügt. Beim Abkühlen krystallisieren 15 g Nitroanthron in langen, gelblichweißen Nadeln aus, weitere 6 g krystallisieren aus der Mutterlauge bei Wasserzusatz. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin schmilzt der Körper bei 136 bis 137°. Ausbeute 80 Proz

Durch Lösen in heißem Alkali und Fällen mit Säure in der Kälte erhält man das rote Nitroanthranol.

Gleichgewichte beider Isomeren.

Nitroanthron ist in Lösung farblos und addiert kein Brom; Nitroanthranol in verdünnter Lösung ist gelb und wird durch Bromlösung momentan entfärbt. Bei längerem Kochen, namentlich auf Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure färbt sich die farblose Lösung des Nitroanthrons durch Bildung von Enol gelb, auf Zusatz von etwas Bromlösung verschwindet die Farbe, kehrt aber bald wieder, läßt sich wieder wegtitrieren und kehrt wieder. Der Umschlag beim Titrieren von gelb in farblos ist ganz scharf zu sehen und kann als Indicator benutzt werden.

Titration von Nitroanthranol.

Nitroanthron wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit alkoholischem Kali versetzt, im Kältegemisch abgekühlt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und sofort titriert.

0,1105 g	8,6 ccm $^n/_{10}$-Br	93 Proz. Enol,
0,1440 g	11,0 ccm $^n/_{10}$-Br	91 Proz. Enol.

Gleichgewicht in absolutem Alkohol.

Die Lösung des Nitroanthrons wurde unter Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure einige Stunden gekocht und einige Stunden nach dem Abkühlen mit $^n/_{100}$-Bromlösung titriert.

0,1302 g	3,8 ccm $^n/_{100}$-Br	3,5 Proz. Enol,
0,1162 g	3,4 ccm $^n/_{100}$-Br	3,5 Proz. Enol.

Digitized by Google

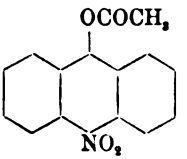
Das Gleichgewicht wurde auch vom Nitroanthranol ausgehend erreicht, indem die wie oben hergestellten Nitroanthranollösungen mit konz. HCl aufgekocht wurden.

0,1302 g	3,8 ccm $^n/_{100}$-Br	2,2 Proz. Enol,
0,0969 g	2,1 ccm $^n/_{100}$-Br	2,3 Proz. Enol.

In Alkohol sind also beim Gleichgewicht 97 Proz. Nitroanthron und 3 Proz. Nitroanthranol vorhanden.

In Pyridin löst sich Nitroanthron auch in der Kälte mit roter Farbe; durch eisgekühlte verdünnte Salzsäure wird rotes Nitroanthranol gefällt.

Nitroanthranolacetat,



Aus Nitroanthron in stark gekühltem Pyridin durch langsames Zugeben von stark gekühltem Acetylchlorid. Aus Chloroform-Gasolin in citronengelben, glänzenden Blättchen oder in langen, feinen Nadeln. Die Substanz sinkt bei 174° zusammen, wird wieder fest und schmilzt scharf bei 182°.

0,1671 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 19° und 718 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_4N$	Gef.
N	4,98	5,00

Nitroanthranolbenzoat.

Aus Nitroanthron in Pyridin mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade. Bernsteingelbe Prismen aus Chloroform-Gasolin. Schmelzp. 238° unter Zersetzung; wenig löslich in Alkohol, mehr in Chloroform. Wäßriges Alkali ist wirkungslos, alkoholisches Kali verseift zu Nitroanthranol.

0,1832 g gaben 0,4943 CO_2 und 0,0664 H_2O.
0,1951 g „ 7,0 ccm Stickgas bei 20° und 717 mm Druck.

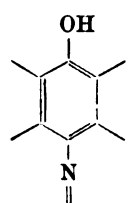
	Ber. für $C_{21}H_{13}O_4N$	Gef.
C	73,45	73,30
H	3,82	4,06
N	4,08	3,93

Digitized by Google

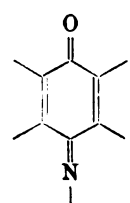
IV. Über Oxyazoverbindungen und Chinonphenylhydrazone der Anthracenreihe;

von *Kurt H. Meyer* und *Karl Zahn.*

Wie in der vorigen Mitteilung gezeigt ist, lassen sich die Mesophenole der Anthracenreihe ganz allgemein in ihren desmotrop-isomeren Formen getrennt isolieren, was bekanntlich bei den Phenolen der Benzol- und Naphthalinreihe bis jetzt nicht geglückt ist. Wir haben nun auch das Benzolazoanthranol, den einfachsten Oxyazokörper der Anthracenreihe, untersucht, in der Hoffnung, auch hier die beiden Isomeren, das Benzolazoanthranol und das Anthrachinonphenylhydrazon fassen zu können:



Benzolazoanthranol



Anthrachinonphenylhydrazon

Wenn irgendwo, so mußte eine derartige Desmotropie sich in der Anthracenreihe auffinden lassen.

1. *Das freie Benzolazoanthranol.*

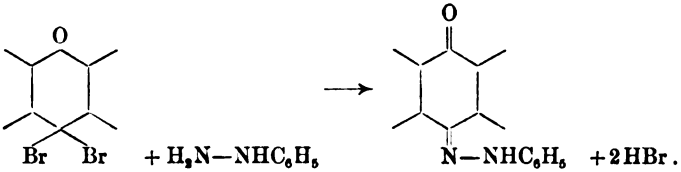
Der fragliche Körper, das Benzolazoanthranol, ist bereits von Kaufler und Suchanek[1]) beschrieben worden; er bildet rote Krystalle vom Schmelzp. 182°. Löst man diese Verbindung in alkoholischem Kali auf, wobei das Salz des Oxyazokörpers entsteht, und gießt diese Lösung in eiskalte Schwefelsäure, — ein Verfahren, das zur Isolierung unbeständiger Enole dient und z. B. zur Isolierung von Anthranol geführt hat, — so wird der gleiche Körper zurückerhalten, unverändert nach

[1]) Ber d. d. chem. Ges. **40**, 518 (1907).

Digitized by Google

Farbe, Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. Dies spricht für die Enolform des Ausgangsmaterials.

Um das isomere Keton, das echte Anthrachinonphenylhydrazon zu erhalten, wurde Dibromanthron in der Kälte in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin umgesetzt. Hierbei mußte notwendigerweise zuerst das Hydrazon entstehen, und falls es sich den anderen Ketonen der Anthracenreihe analog verhielt, nämlich dem Oxanthron, Methoxyanthron, Anilidoanthron usw., so mußte es sich auch isolieren lassen.



Es ergab sich dabei, daß bei dieser Reaktion sofort der gleiche Körper entstand, wie er auch beim Ansäuern der alkalischen Lösungen erhalten war, nämlich der rote Körper vom Schmelzp. 182°; die Farbe, Krystallform usw. lassen hierüber keinen Zweifel übrig. Die Bildungsweisen, welche bei den anderen Anthracenphenolen zu den zwei isomeren Formen führen, führen hier zu einer einzigen Verbindung.

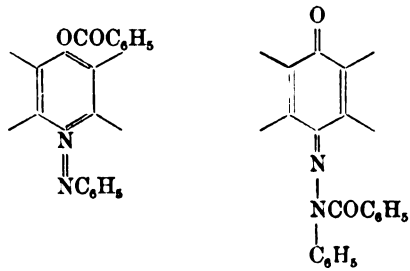
Wenn man nun nicht annehmen will, daß die Verbindung „tautomer" im Sinne Laars ist, d. h. daß sie als einheitlicher Körper zwei Formeln hat, so kommt man zu dem Schluß, daß bei einer der beiden Darstellungen eine Umlagerung eingetreten sein muß. *Mithin verläuft die Umlagerung zwischen dem Enol (der Oxyazoverbindung) und dem Keton (dem Hydrazon) unendlich viel rascher, als es bei den anderen Anthracenphenolen und überhaupt bei anderen Desmotropen der Fall ist.*

2. *Die isomeren Benzoylderivate.*

Um nun zu entscheiden, welche Formel der fraglichen Verbindung tatsächlich zukommt, haben wir die Benzoylderivate beider Formen dargestellt, nämlich den

Digitized by Google

Benzoylester des Benzolazoanthranols und das isomere ***Anthrachinonbenzoylphenylhydrazon.***



Ersterer wurde durch Benzoylieren der alkalischen Oxyazolösung hergestellt, letzteres durch Umsetzung von Dibromanthron mit Benzoylphenylhydrazin. Wir haben die beiden Verbindungen mit pulverigem Ätzkali in ätherischer Lösung behandelt, um festzustellen, welche von beiden die stabilere ist. Auf diese Weise ist es Willstätter und Veraguth[1]) gelungen, das *Chinonbenzoylphenylhydrazon* katalytisch in das isomere *Benzoyloxyazobenzol* umzulagern, das sich dadurch als die stabilere Form erwies. Durch diese Reaktion machten sie es wahrscheinlich, daß auch bei der nicht benzoylierten, freien Verbindung die Oxyazo-Form die stabile ist und somit in den Körpern von fraglicher Konstitution allein vorliegt. Unsere Versuche versagten jedoch vollständig; es trat teilweise Verseifung, aber keine Umlagerung ein.

Ein Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften der freien Verbindung mit den isomeren Benzoylderivaten brachte jedoch die Entscheidung. Das *Benzoylphenylhydrazon des Anthrachinons* ist *gelb*, wird von Brom in alkoholischer Lösung nur langsam angegriffen, wird sehr leicht von Säuren, sogar schon von verdünnter Essigsäure in Anthrachinon und Benzoylphenylhydrazin gespalten und bildet keine halochromen Salze mit Schwefelsäure, Zinnchlorid usw.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1432 (1907).

Digitized by Google

Der *Benzoylester des Benzolazoanthranols* dagegen ist *dunkelrot*, wird von Brom in den verschiedensten Lösungsmitteln sofort angegriffen, ist gegen verdünnte Säuren auch bei längerem Kochen sehr beständig, und bildet endlich mit Zinnchlorid usw. dunkle halochrome Additionsprodukte.

Das *fragliche Benzolazoanthranol* ist *rot* gefärbt, wird von Brom sofort angegriffen, wird von Säuren sehr schwer gespalten, und bildet halochrome Additionsprodukte. Es schließt sich also in seinen Eigenschaften vollkommen an die Benzoyloxyazoverbindung an. Wir halten es daher für das Wahrscheinlichste, daß *die freie Verbindung das echte Benzolazoanthranol ist*; das isomere Anthrachinonphenylhydrazon ist nicht beständig, sondern lagert sich im Moment des Entstehens sofort in den Oxyazokörper um.

Immerhin ist es sehr auffällig, daß das Benzolazoanthranol in verschiedenen Lösungsmitteln ganz verschieden gefärbt ist. In Ameisensäure z. B. rot, in Alkohol in gleicher Konzentration orangerot, in Benzin gelb. Andererseits sind die beiden stabilen Benzoylderivate in verschiedenen Lösungsmitteln bei gleicher Konzentration ganz gleich gefärbt, das Oxyazoderivat dunkelrot, das Hydrazon gelb. Dies ist möglicherweise so zu deuten, daß in den Lösungen der freien Verbindung beide Formen miteinander in einem Gleichgewicht stehen, das sich unmeßbar rasch einstellt; wahrscheinlich handelt es sich jedoch um verschiedenfarbige Verbindungen mit dem Lösungsmittel. Am ehesten würde eine genaue spektroskopische Untersuchung hierüber Aufschluß geben.

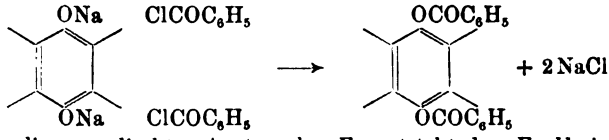
3. *Die Alkylierung und Acylierung.*

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Benzolazoanthranols bei der Acylierung und Alkylierung. Wird die alkalische Lösung mit Benzoylchlorid behandelt, so entsteht die oben erwähnte *Sauerstoffbenzoylverbindung*. Beim Alkylieren mit Dimethylsulfat dagegen entsteht das

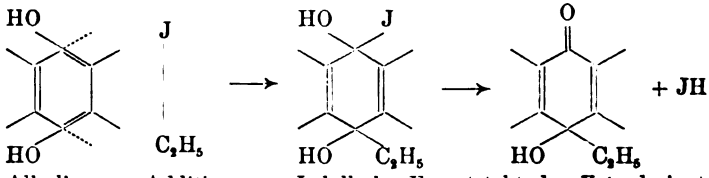
Digitized by Google

Methylphenylhydrazon des Anthrachinons, also der *Stickstoffmethyläther der isomeren Ketoverbindung*, des Anthrachinonphenylhydrazons. Die Konstitution der durch Methylierung entstandenen Verbindung wurde durch Synthese und Spaltung ganz einwandfrei festgestellt. *Alkylierung und Acylierung vermögen hier also gar nichts über die Konstitution des Ausgangskörpers auszusagen, da sie ja Derivate der beiden verschiedenen Formen liefern.*

Diese Reaktionen sind nun ganz analog denen des Natriumsalzes des Anthrahydrochinons. Die Lösung des Natriumsalzes des Anthrahydrochinons, welche keine Spur des desmotrop-isomeren alkaliunlöslichen Oxanthrons enthält, gibt mit Benzoylchlorid den Sauerstoffester des Anthrahydrochinons, mit Äthyljodid dagegen zu 50 Proz. ein Kohlenstoffalkylderivat. Wie K. H. Meyer früher gezeigt hat, läßt sich dies nur so deuten, daß im Falle der Acylierung das Natrium sich direkt gegen Acyl *austauscht*, im Falle der Alkylierung dagegen das Alkyljodid sich *anlagert*, wie die folgenden Formeln zeigen:



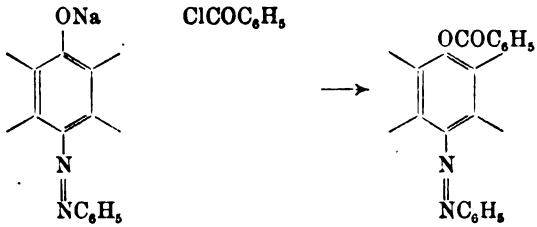
Acylierung, direkter Austausch. Es entsteht das *Enol*derivat.



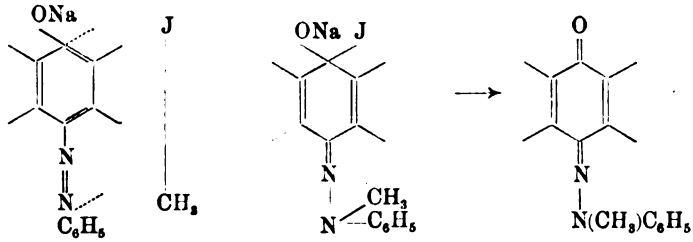
Alkylierung, Addition von Jodalkyl. Es entsteht das *Keton*derivat.

Da nun hier ebenso durch Acylierung ein Enolderivat, durch Alkylieren ein Ketonderivat entsteht, so halten wir es für so gut wie sicher, daß sich die Reaktionen durch die analoge Formulierung darstellen lassen:

Digitized by Google



Acylierung, dir. Austausch



Alkylierung, Addition von Jodalkyl

Danach würde die tieffarbige alkalisch-alkoholische Lösung des Benzolazoanthranols das Natriumsalz des echten Oxyazokörpers darstellen, aus diesem entsteht durch Austausch der Sauerstoffester, durch Addition dagegen das Derivat des isomeren Hydrazons.

4. *Zur Konstitution der aliphatischen Oxyazoverbindungen.*

Diese Darlegungen führen uns dazu, auch die Reaktionen der aliphatischen Oxyazokörper vom Typus des sogenannten „Benzolazoacetylacetons" in gleicher Weise zu erklären. Diese Verbindungen, die früher als Azokörper betrachtet wurden, werden seit den Untersuchungen von Japp und Klingemann[1]), Pechmann[2]) und anderen als Hydrazone angesehen. Grund dafür ist die Alkylierung und Acylierung, welche zu Derivaten der Hydrazone führt. Diese Reaktion ist vor kurzem auch von Auwers[3]) behandelt worden; er stellte definitiv fest, daß bei der Benzoylierung des Benzolazoacetylacetons ein

[1]) Diese Annalen **247**, 190 (1888).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3190 (1892).
[3]) Diese Annalen **378**, 246—251 (1911).

Digitized by Google

N-Ester, also ein Hydrazonderivat entsteht. Da er dabei stets nur direkten Austausch von Metallatomen gegen den Alkyl- bzw. Acylrest annimmt, so formuliert er konsequenterweise das Natriumsalz des „Benzolazoacetylacetons" als Stickstoffsalz, also als Hydrazonderivat:

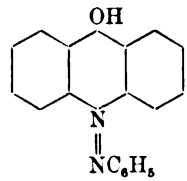
$$CH_3.CO.\underset{\cdot\cdot}{C}.CO.CH_3$$
$$N—N(Na)C_6H_5.$$

Wie nun im vorigen bewiesen wurde, vermag die Acylierung und Alkylierung jedenfalls nichts über die Konstitution des Ausgangsmaterials auszusagen. Die Erklärung, daß die Hydrazonderivate nicht durch *Austausch*, sondern durch *Addition* in 1,4-Stellung aus Oxyazoderivaten entstehen, wird von Auwers abgelehnt; uns scheint jedoch gerade diese Erklärung im Hinblick auf das Vorhergehende die einfachste zu sein.

Danach würden also die Ausgangskörper vielleicht als *echte, aliphatische Oxyazokörper* aufzufassen sein, womit ihre Farbe, ihre Löslichkeit in wäßrigem Alkali und ihre Empfindlichkeit gegen alkoholische Bromlösung aufs beste übereinstimmen.

Experimenteller Teil.

Benzolazoanthranol,



Die Verbindung ist zuerst von Kaufler und Suchanek[1]) durch Kuppeln von Phenyldiazoniumchlorid mit Anthranol dargestellt worden. In schlechter Ausbeute und unreinem Zustande erhielten sie sie auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibromanthron in benzolischer Lösung. Wir finden, daß man für Umset-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 40, 518 (1907).

Digitized by Google

zungen mit Dibromanthron zweckmäßig in absolutem Alkohol, eventuell unter Zusatz von trocknem Natriumcarbonat arbeitet, wobei man gute Ausbeuten erhält.

7 g staubfein gepulvertes trocknes Dibromanthron werden mit 50 ccm absolutem Alkohol übergossen und 7 g Phenylhydrazin, in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst, zugegeben. Man erwärmt unter ständigem Umrühren bis fast zum Sieden, wobei sich schon reichliche Mengen roter Blättchen oder Nadeln ausscheiden, setzt etwas Wasser hinzu und läßt erkalten. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzin erhält man den Körper vollkommen rein, Schmelzp. 182—183°. Ausbeute 95 Proz. Die gleiche Verbindung erhält man übrigens auch aus Monobromanthron und Phenylhydrazin.

Der Körper entsteht sofort, ohne daß ein Zwischenprodukt nachzuweisen ist, auch in auf $-10°$ gekühltem Alkohol, ebenso bei Anwendung anderer Lösungsmittel. In Benzol und Benzin wirken Dibromanthron und Phenylhydrazin etwas langsamer aufeinander ein, wobei sich Phenylhydrazinbromhydrat abscheidet. Die gelbe bis orangefarbene Lösung hinterläßt beim Eindunsten im Vakuum neben dem Bromhydrat den gleichen Körper vom Schmelzp. 182°. Trotz vieler Variationen ließ sich kein anderes Zwischenprodukt fassen.

Die alkoholisch-alkalische Lösung ist immer tiefblau, in dicken Schichten rot gefärbt. Beim Eingießen in Eiswasser oder eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure wird sofort der Ausgangskörper zurückgebildet.

Mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Verbindung tiefbraun, ebenso bei Einwirkung von Halogenwasserstoff in Benzol oder Chloroform; mit Zinnchlorid und Aluminiumchlorid fallen dunkle Additionsprodukte aus, wie sie für Oxyazokörper charakteristisch sind.

Die Farbe der Lösungen des Benzolazoanthranols ist verschieden; in Ameisensäure dunkelrot, in Eisessig, Alkohol und in Dimethylanilin orangerot, in Aceton, Äther, Benzol, Benzin und Chloroform gelb. Piperidin

Digitized by Google

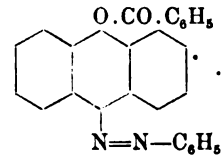
löst mit ähnlicher Farbe wie alkoholisches Alkali, wahrscheinlich unter Salzbildung.

Die Lösungen in Ameisensäure, Eisessig und Alkohol wurden in Eiswasser gegossen; der Körper fiel zunächst in sehr feiner Verteilung gelb aus, ballte sich jedoch schon nach sehr kurzer Zeit zusammen und nahm die ursprüngliche rote Farbe an. Schmelzpunkt und Mischprobe ergaben, daß er unverändert geblieben war. Auch die hellgelbe Benzollösung hinterließ beim Eindampfen im Vakuum den gleichen Körper.

Der Körper reagiert momentan mit Brom, sowohl in Alkohol wie in Chloroform usw. In Chloroform und Benzol schlägt die Farbe sofort nach braun um, was auf halochromer Salzbildung des unveränderten Benzolazoanthranols mit dem gebildeten Bromwasserstoff beruht. Nach Zusatz überschüssiger Bromlösung hellt sich die Flüssigkeit wieder auf. Die Lösung enthält dann Dibromanthron und außerdem einen in Nadeln krystallisierenden gelben Körper vom Schmelzp. 94°, wahrscheinlich ein Perbromid des Phenyldiazoniumbromids; denn er macht aus Jodkaliumlösung Jod frei und kuppelt in alkoholischer Lösung mit Phenolen zu Farbstoffen.

Gegen Eisessig und verdünnte Essigsäure ist Benzolazoanthranol auch bei längerem Kochen beständig. Durch 5 prozentige alkoholische Schwefel- oder Salzsäure wird es erst nach etwa 7 stündigem Kochen vollständig gespalten.

Benzoesäureester des Benzolazoanthranols,



Die Benzoylierung ist nur schwierig zu erreichen; in Pyridin mit Benzoylchlorid unter wechselnden Bedingungen wurde stets im wesentlichen unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Man erhält dagegen das Benzoat leicht in guter Ausbeute, wenn man nach

Digitized by Google

der zuerst von Brühl[1]), später von Auwers[2]) angewandten Methode in wäßrig-acetonischer Lösung arbeitet.

2 g Benzolazoanthranol werden mit 100 ccm Aceton übergossen und nach und nach verdünnte Natronlauge und Benzoylchlorid unter Kühlung und Umschütteln zugegeben. Man muß stets für einen Überschuß an Lauge sorgen und setzt so lange Benzoylchlorid hinzu, bis die anfangs tief blaurote Farbe der Lösung in fast reines Rot umschlägt. Man schüttelt noch, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, setzt Wasser hinzu, saugt das entstandene Reaktionsprodukt ab und krystallisiert aus Benzin um. Ausbeute 2,2 g.

Kleine, prismatische, tief dunkelrote Krystalle von metallischem Oberflächenglanz. Die Farbe ist dunkler als die des freien Oxyazokörpers. Schmelzp. 230 bis 231°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, mäßig in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther und Benzin. Gleich konzentrierte Lösungen in verschiedenen Mitteln sind gleich gefärbt: konzentriert dunkelrot, verdünnt braunrot.

0,2204 g gaben 14,7 ccm Stickgas bei 20° und 712 mm Druck.

	Ber. für $C_{27}H_{18}O_2N_2$	Gef.
N	6,98	7,2

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkel braungrüner Farbe. Mit Bromwasserstoff, Zinnchlorid und Aluminiumchlorid in Chloroform bildet sie dunkelgrüne Niederschläge, die durch Alkohol und Wasser zerlegt werden.

Mit Brom reagiert die Verbindung momentan. Von alkoholischem Kali wird sie zum Teil schon in der Kälte verseift und bildet neben Benzoesäure das Benzolazoanthranol vom Schmelzp. 182° zurück. Gegen Kochen mit verdünnter Essigsäure ist sie beständig: durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig wird sie zu Benzolazo-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4274 (1903).

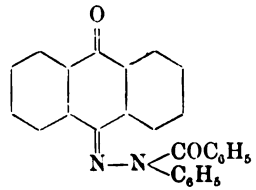
[2]) Diese Annalen **378**, 232 (1910).

Digitized by Google

anthranol verseift. Durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Salzsäure wird sie in Benzoesäure, Anthrachinon und Phenylhydrazin gespalten.

1 g Benzoat wurde in 150 ccm Alkohol gelöst, 10 ccm Salzsäure zugegeben und 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit war fast vollkommen entfärbt. Nach Zusatz von Wasser wird abgekühlt und vom Anthrachinon (0,5 g) abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser und verdünntem Alkohol aufgenommen, filtriert und mit einigen Tropfen Benzaldehyd versetzt und erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich Benzaldehydphenylhydrazon (0,4 g) in farblosen Nadeln aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 155—156°. Mischprobe mit einem aus Benzaldehyd und Phenylhydrazin dargestellten Vergleichspräparat 155—156°.

Anthrachinonbenzoylphenylhydrazon,



2 g Dibromanthron werden mit wenig absolutem Alkohol übergossen, eine Lösung von 4 g Benzoylphenylhydrazin in 20 ccm Alkohol und etwas trockne gepulverte Soda zugegeben, und unter stetem Umrühren bis zum gelinden Sieden erhitzt. Man setzt noch 30 ccm Alkohol hinzu und kocht eine Minute lang, filtriert dann vom Natriumcarbonat heiß ab, fügt etwas Wasser hinzu und läßt erkalten. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in orangefarbenen Krystallen ab, die aus Benzin umkrystallisiert werden. Ausbeute 2 g.

Orangegelbe, durchsichtige, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 172—173° (Rotfärbung ohne Zersetzung).

0,1972 g gaben 0,5835 CO_2 und 0,0806 H_2O.
0,2728 g „ 16,7 ccm Stickgas bei 17° und 716 mm Druck.

Digitized by Google

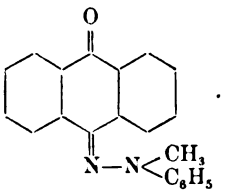
	Ber. für $C_{27}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	80,56	80,70
H	4,51	4,57
N	6,98	6,77

Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Äther und Ligroin. Die Farbe der Lösungen ist rötlichgelb, verdünnt rein gelb; gleich konzentrierte Lösungen in verschiedenen Mitteln sind gleich gefärbt. Der Körper färbt sich beim Stehen an der Luft oberflächlich dunkler. Durch alkoholisches Kali wird er schon in der Kälte leicht zu Benzoesäure und Benzolazo-anthranol verseift.

In konz. Schwefelsäure löst er sich im Gegensatz zur isomeren Sauerstoffbenzoylverbindung mit gelber Farbe und bildet auch mit Metallchloriden keine gefärbten Additionsprodukte. Von Brom wird er nur langsam angegriffen. Beim Kochen mit verdünnter Essigsäure wird die Verbindung schon nach kurzer Zeit in Anthrachinon und Benzoylphenylhydrazin gespalten. Fast momentan erfolgt die Spaltung durch Ameisensäure oder verdünnte alkoholische Salzsäure.

1 g Hydrazon wurde in Alkohol gelöst, einige Tropfen konz. Salzsäure hinzugegeben und zum Sieden erhitzt. Schon nach sehr kurzer Zeit entfärbt sich die Lösung und Anthrachinon scheidet sich aus. Es wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit verdünntem Alkohol aufgenommen und mit Benzaldehyd versetzt. Das Hydrazon (0,5 statt 0,6 g) wurde aus verdünntem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 115 bis 116° erhalten. Mischprobe mit synthetischem Benzaldehyd-benzoylphenylhydrazon 115—116°.

Anthrachinonmethyl-phenylhydrazon,



Digitized by Google

2 g Dibromanthron werden mit 2 g asymmetrischem Methylphenylhydrazin, in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, versetzt und gut durchgerührt. Schon in der Kälte beginnt die Reaktion; die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot und eine schwache Gasentwicklung tritt ein. Man erwärmt langsam unter gutem Rühren, setzt noch soviel Alkohol zu, bis beim Kochen eine klare Lösung entsteht, und läßt erkalten. Das Hydrazon scheidet sich in dunkelroten, großen Krystallen ab. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert erhält man die Verbindung je nach der Konzentration in tief dunkelroten bis leuchtend roten, prismatischen Krystallen mit starkem Oberflächenglanz. Schmelzp. 147—148°.

0,2396 g gaben 19,8 ccm Stickgas bei 18° und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{16}ON_2$	Gef.
N	9,0	9,1

Leicht löslich mit leuchtend roter Farbe in Chloroform und Benzol, mäßig in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer in Benzin und Äther. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit tief dunkelgrüner Farbe auf; mit Bromwasserstoff und Zinnchlorid bilden sich dunkelviolette Produkte. Gegen Brom ist er ziemlich unempfindlich. Alkoholisches Kali verändert den Körper nicht; dagegen tritt beim Kochen mit verdünnter Essigsäure oder alkoholischer Salzsäure rasch Spaltung ein in Anthrachinon und Methylphenylhydrazin. Dadurch ist die Konstitution als Hydrazon festgestellt. Das Methylphenylhydrazin wurde in Form seines Benzalhydrazons identifiziert. Die Spaltung wurde ebenso wie bei den Benzoylderivaten angegeben ausgeführt; sie verlief auch hier annähernd quantitativ. Das Hydrazon bildet aus verdünntem Alkohol fast farblose Nadeln vom Schmelzp. 102—103°. Eine Mischprobe mit reinem Benzaldehydmethylphenylhydrazon zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

Digitized by Google

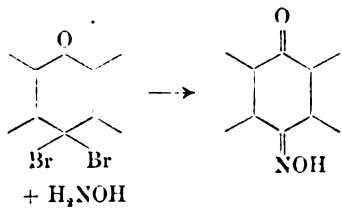
Methylierung von Benzolazoanthranol.

Anthrachinonmethylphenylhydrazon bildet sich auch bei der Methylierung des Natriumsalzes des Benzolazoanthranols; der gesuchte isomere Sauerstoffmethyläther konnte nicht aufgefunden werden. Die Methylierung gelingt in wäßrig-acetonischer Lösung. Man schüttelt unter abwechselndem Zusatz von Natronlauge und Dimethylsulfat, bis der Zusatz von Natronlauge nicht mehr die blaurote Farbe des Benzolazoanthranols herbeiführt, sondern die Farbe der Lösung dauernd rot bleibt. Die Acetonschicht wird abgehoben, mit Wasser gut durchgeschüttelt, das Reaktionsprodukt abgesaugt, und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 147—148°. Die Verbindung ist nach Schmelzpunkt, Mischprobe, physikalischen und chemischen Eigenschaften identisch mit dem oben beschriebenen Hydrazon.

Anhang.

Anthrachinonoxim und Nitrosoanthranol.

Wir haben weiter in ganz analoger Weise wie beim Benzolazoanthranol versucht, auch hier die beiden Isomeren aufzufinden, aber ebenfalls vergeblich. Durch Einwirkung von Hydroxylamin in alkoholischer Lösung in der Kälte auf Dibromanthron entsteht sofort das schon bekannte sogenannte Anthrachinonoxim.



Die gleiche Verbindung entsteht bekanntlich durch Umlagerung von Nitroanthracen mit alkoholischem Kali. Sie wird auch aus der alkalischen Lösung beim Eingießen in eiskalte Schwefelsäure sofort zurückerhalten. Entweder ist also in beiden Fällen das echte Oxim vor-

Digitized by Google

handen, oder was wahrscheinlicher ist, die Umlagerungsgeschwindigkeit ist hier ebenso groß wie bei der Oxyazoverbindung, so daß die Isomeren nicht getrennt isoliert werden können.

Das Doppelte der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins wird gepulvert, mit absolutem Alkohol übergossen und die entsprechende Menge Kaliumhydroxyd zugegeben und erwärmt. Die vom Kaliumchlorid abfiltrierte Lösung, die nicht alkalisch reagieren darf (eventuell Tropfen Eisessig zufügen), wird mit etwas trockner Soda versetzt und dann mit Dibromanthron in Reaktion gebracht. Man erwärmt zum Sieden, filtriert heiß und setzt Wasser bis zur beginnenden Trübung zu. Beim Abkühlen scheidet sich das Oxim in fast farblosen Nadeln aus. Aus Benzol umkrystallisiert zeigt es beim raschen Erhitzen den Schmelzp. 224°. Schmelzpunkt des Acetats 153—154°. Auch beim Arbeiten in der Kälte entsteht sofort die gleiche Verbindung, wie ihre Farbe, Löslichkeit usw. zeigen.

V. Über Halogenverbindungen des Anthracens;

von *Kurt H. Meyer* und *Karl Zahn.*

Schon die ersten Bearbeiter des Anthracengebietes haben bei der Einwirkung von Halogen auf Anthracen Verbindungen erhalten, welche im Gegensatz zu den Substitutionsprodukten das Halogen locker gebunden enthalten. Es sind Additionsverbindungen, die sich vom *1,2,3,4-Tetrahydroanthracen* ableiten, und die erst durch weitere Reaktionen in echte Derivate des Anthracens übergehen.

Wir haben nun diese Verbindungen dargestellt in der Absicht, ihr locker gebundenes Halogen gegen Hydr-

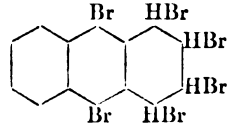
Digitized by Google

oxyl, Amino und andere Gruppen auszutauschen, um so indirekt zu Substitutionsprodukten des Anthracens zu gelangen; eine Hoffnung, die sich allerdings nicht verwirklicht hat. Wir haben jedoch im Verlauf unserer Untersuchung eine neue Isomerie der Bromadditionsverbindungen aufgefunden, über die wir im folgenden berichten. Außerdem haben wir die in der Literatur über diesen Gegenstand vorhandenen Widersprüche geklärt und die alten, vielfach ungenauen Angaben berichtigt und ergänzt.

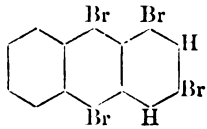
a) Bromderivate.

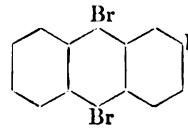
Anderson[1]) war der erste, der Bromdampf auf Anthracen einwirken ließ; er erhielt eine Verbindung, die er für ein Additionsprodukt von 6 At. Brom an 1 Mol. Anthracen hielt und als *Hexabromanthracen* bezeichnete.

Graebe und Liebermann haben dann später in ihrer umfassenden Anthracenarbeit[2]) auch diese Reaktion eingehender untersucht und gefunden, daß der von Anderson erhaltene Körper in Wahrheit ein Anlagerungsprodukt von Brom an Dibromanthracen darstellt; sie bezeichneten ihn als *Dibromanthracentetrabromid* (I).

I. 

Mit alkoholischem Kali liefert Dibromanthracentetrabromid unter Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff *Tetrabromanthracen* (II), während beim Erhitzen 1 Mol. Brom und 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten werden unter Bildung von *Tribromanthracen* (III).

II. 

III. 

Wie wir ergänzend hinzufügen, läßt sich das Tetra-

[1]) Diese Annalen 122, 304 (1862).

[2]) Diese Annalen, Suppl. 7, 277 (1870).

Digitized by Google

bromid glatt unter Abspaltung des addierten Broms zu Dibromanthracen reduzieren.

Läßt man nun das Brom nicht in Dampfform auf Dibromanthracen oder Anthracen einwirken, sondern in konz. Chloroformlösung, so gelangt man zu einem *neuen isomeren Dibromanthracentetrabromid.*

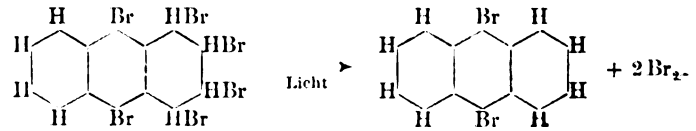
Das neue Isomere bildet, ebenso wie das schon bekannte, bei der Reduktion *Dibromanthracen* zurück und geht durch Erhitzen bzw. durch Einwirkung von alkoholischem Kali in *Tri-* bzw. *Tetrabromanthracen* über: letztere sind identisch mit den aus dem alten Tetrabromid erhaltenen. Beide Tetrabromide enthalten also die Bromatome am gleichen Ringe fixiert, nämlich in 1, 2, 3, 4-Stellung. Strukturisomerie zwischen beiden Bromiden ist demnach ausgeschlossen.

Die Isomerie ist offenbar ganz ähnlich zu deuten, wie die der verschiedenen Chlor- und Bromanlagerungsprodukte des Benzols, nämlich durch verschiedene Lagerung der Atome im Raum, durch Stereoisomerie.

In Analogie zu anderen ähnlichen Isomerien unterscheiden wir die beiden Verbindungen als α und β, wobei wir *die neue Verbindung* mit niederem Schmelzpunkt als *α-Modifikation* bezeichnen. Die beiden Isomeren sind verschieden physikalisch in bezug auf Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit; chemisch durch die graduell verschiedene Reaktionsfähigkeit.

Am schärfsten aber ist die neue Verbindung von ihrem Isomeren unterschieden durch ihre *photochemische Reaktionsfähigkeit.*

In Benzollösung spaltet *α-Dibromanthracentetrabromid* unter der Einwirkung direkten Sonnenlichts oder der Quecksilberlampe sehr schnell 4 At. Brom ab, und es entsteht in glatter Reaktion *Dibromanthracen*:

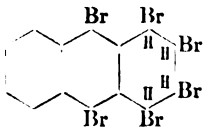


Digitized by Google

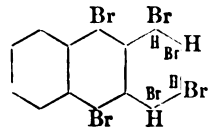
Unter gleichen Bedingungen bleibt die isomere β-Verbindung unverändert. Es scheint sich hier um eine Reaktion zu handeln, für die wir ein Analogon in der Literatur bisher nicht haben finden können. Die Reaktion tritt nur in Benzol, sehr langsam auch in Chloroform ein. Im Dunkeln geht die Reaktion nicht zurück, vielmehr scheinen Brom und Dibromanthracen in verdünnter Benzollösung gar nicht aufeinander zu wirken. *Die Reaktion ist also eine typisch katalytische, unter Arbeitsleistung verlaufende und nicht umkehrbare Lichtreaktion.*

Vom *Dichloranthracen* ausgehend sind wir gleichfalls zu einem neuen *α-Bromadditionsprodukt* gelangt, das sich dem schon früher von Schwarzer[1]) und Hammerschlag[2]) dargestellten *β-Dichloranthracentetrabromid* gegenüber ebenso verhält, wie es oben beim entsprechenden Dibromprodukt ausführlich beschrieben ist. Auch das neue α-Dichloranthracentetrabromid ist in Benzollösung lichtempfindlich; überhaupt entsprechen α- und β-Verbindung ganz den beiden Derivaten des Dibromanthracens.

Was die Konstitution der beiden Paare von Isomeren anlangt, so führt uns die hohe Dissoziationstendenz des Broms in den α-Verbindungen zu der Annahme, daß die 4 Bromatome in cis-Stellung zueinander stehen, während sie sich in den stereoisomeren β-Verbindungen in trans-Stellung befinden, wie es etwa die folgenden Formeln ausdrücken können:



α-Verbindung (?)



β-Verbindung (?)

Die Austauschversuche mit dem *Dibromanthracentetrabromid* haben, wie schon erwähnt, nicht zu dem gewünschten Ziele geführt.

Phenylhydrazin spaltet Brom ab und liefert *Dibrom-*

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 376 (1877).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1106 (1886).

Digitized by Google

anthracen; es wirkt reduzierend, ähnlich wie es beim *Stilbendibromid* zur Bildung von *Stilben* führt.

Anilin reagiert ebenfalls, aber es ließen sich keine einwandfreien Reaktionsprodukte isolieren.

Längeres Kochen mit *Eisessig* oder mit *Eisessig* und *Natriumacetat* führt zur Bildung von *Tribromanthracen*. Der Mißerfolg dieser Versuche läßt sich erklären durch die außerordentlich große Neigung des Dibromanthracentetrabromids zur Abspaltung von Brom bzw. Bromwasserstoff.

b) Chlorderivate.

Besseren Erfolg versprachen die entsprechenden Chlorverbindungen, die ja im allgemeinen ihr Halogen fester gebunden enthalten, doch auch hierbei ließen sich Austauschreaktionen im gewünschten Sinne nicht verwirklichen.

Wir haben die Einwirkung von Chlor auf Anthracen unter den verschiedensten Bedingungen studiert, um zu entscheiden, ob sich auch hier derartige Isomerien wie bei den Bromverbindungen auffinden lassen.

Die Wahl des Mittels und der Temperatur führt zu ganz verschiedenartigen Reaktionsprodukten; auf diese Weise erklären sich auch einzelne widersprechende Angaben in der Literatur.

Wie bekannt, führt *Chlorgas* bei gewöhnlicher Temperatur das Anthracen nur in *Dichloranthracen* über, das von Chlor unter dieser Bedingung nicht weiter angegriffen wird. Bei höherer Temperatur entstehen Gemische von Additions- und Substitutionsprodukten, die sich schlecht trennen und charakterisieren lassen.

In *wäßriger*, äußerst feiner Suspension entsteht (beim Einleiten von Chlorgas unter Turbinieren) *bei Temperaturen unter 25°* fast glatt *Oxanthron*. Bei längerem Einleiten von Chlor geht dieses in *Anthrachinon* über. Bei *höherer* Temperatur wirkt das Chlor substituierend und man erhält *Dichloranthracen*, das durch ein Nebenprodukt intensiv gelb gefärbt ist.

Digitized by Google

In *verdünntem Eisessig* entsteht in der Kälte *Oxanthron*, bei längerer Einwirkung Anthrachinon, in der Hitze *Dichloranthracen*. In *Eisessig* entstehen *Dichloranthracentetrachlorid* und *Anthrachinon*.

In *alkoholischer Lösung* entstehen zuerst *Alkoxyanthrone*, die sehr leicht zu *Anthrachinon* oxydiert werden. In konzentrierten Lösungen entsteht auch *Dichloranthracen*.

In Äther oder Schwefelkohlenstoff bildet sich, wie Perkin fand, in der Kälte zunächst das sehr unbeständige *Anthracendichlorid*, das leicht in *Chloranthracen* übergeht.

In *Chloroform* soll nach Schwarzer[1]) *Anthrachinonchlorid*, in *Benzol* nach Hammerschlag[2]) *Dichloranthracentetrachlorid* entstehen. Wie wir finden, bilden sich in beiden Fällen *Gemische* beider Verbindungen; unter geeigneten Bedingungen lassen sich allerdings die Ausbeuten des einen bzw. anderen Körpers etwas vermehren. Stets entstehen in wechselnden Mengen zum Teil ölige, zum Teil höher schmelzende Nebenprodukte, deren Trennung sich als zu mühevoll erwies. Wir konnten aus ihnen kein neues isomeres Tetrachlorid isolieren, obwohl wahrscheinlich zum Teil derartige Isomere vorlagen.

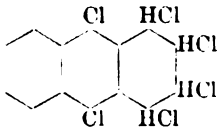
Vielmehr haben wir leicht nur das oben erwähnte, von Hammerschlag in unreinem Zustande dargestellte Tetrachlorid isolieren können, das auch von Liebermann und Lindemann[3]) aus Nitrosoanthron (Nitroanthracen) und Phosphorpentachlorid erhalten wurde.

Dieses Dichloranthracentetrachlorid wird leicht zu Dichloranthracen reduziert, sein Verhalten beim Erhitzen und gegen alkoholisches Kali zeigt, daß die Chloratome an einen Ring gebunden sind, so daß es die folgende Formel besitzt:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 376 (1877).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1106 (1886).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1588 (1880).

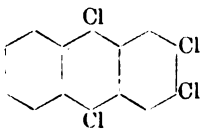
Digitized by Google

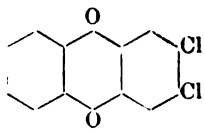


Über die stereochemischen Verhältnisse sagt diese Formel nichts aus.

Die Verbindung spaltet beim Erhitzen nicht, wie es der Bromverbindung entsprechen würde Chlor neben Chlorwasserstoff ab, sondern nur *Chlorwasserstoff*: auch durch alkoholisches Kali wird Chlorwasserstoff abgespalten, aber in *anderer Richtung*.

Beim Erhitzen entsteht *2,3,9,10-Tetrachloranthracen* (IV), dessen Konstitution wir durch Überführung in das entsprechende *Dichloranthrachinon* ermittelten. Dasselbe zeigte sich identisch mit dem von Ullmann[1]) synthetisch dargestellten *2,3-Dichloranthrachinon* (V).

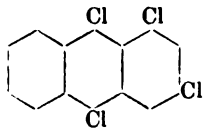
IV. 

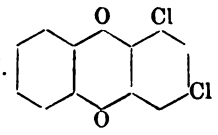
V. 

Das durch Einwirkung von alkoholischem Kali gewonnene *Tetrachloranthracen* ist von obigem verschieden. Es liefert ein Anthrachinonderivat, das schon Liebermann[2]) und später Hammerschlag[3]) erhalten haben, und das nach den Untersuchungen von Ullmann[4]) nicht identisch ist mit dem synthetisch dargestellten *1,2-Dichloranthrachinon*. Ein Vergleich mit dem synthetischen 1,4-Derivat zeigt, daß auch diese Konstitution ausgeschlossen ist: es bleibt also nur das *1,3-Dichloranthrachinon* (VII) übrig. Die Struktur dieses *Tetrachloranthracens* als 1,3,9,10-Derivat (VI) halten wir somit für erwiesen:

[1]) Diese Annalen **381**, 27 (1911).
[2]) Diese Annalen Suppl. **7**, 284 (1870).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1106 (1886).
[4]) Diese Annalen **381**, 13 (1911).

Digitized by Google

VI. 

VII. 

Das bei der Darstellung von Dichloranthracentetrachlorid stets auftretende *Anthrachinonchlorid* haben wir zu verschiedenen Synthesen benutzt. Mit Alkoholen bildet es Tetraacetale des Anthrachinons, mit Anilin das Dianil desselben; letzteres ist gelb, während das Monoanil rot ist.

Experimentelles.

α-Dibromanthracentetrabromid.

1 Mol. gepulvertes Anthracen wird mit wenig Chloroform angefeuchtet und 4 Mol. Brom, mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünnt, portionsweise zugegeben. Es entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff; unter starker Erwärmung geht fast alles Anthracen für ganz kurze Zeit in Lösung und bald erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem krystallinischen Brei. Man läßt noch einige Zeit stehen, saugt ab und wäscht mit Äther nach. Die erhaltene, fast rein weiße Masse wird mehrmals aus Benzol umkrystallisiert, wobei längeres Kochen oder Arbeiten im Sonnenlicht vermieden werden muß.

Weiße Nadeln, Schmelzp. 134—135° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Äther, Benzin, ziemlich leicht in heißem Benzol, Xylol und Chloroform.

0,1480 g gaben 0,2554 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_8Br_6$	Gef.
Br	73,17	73,44

Dibromanthracen liefert unter gleichen Bedingungen mit Brom denselben Körper.

β-Dibromanthracentetrabromid.

Nach den Angaben von Graebe und Liebermann aus Anthracen oder Dibromanthracen mit Bromdämpfen dargestellt; es bildet harte, prismatische Krystalle vom

Digitized by Google

Schmelzp. 180—182° (Anderson 182°, Graebe und Liebermann 170—180°) und ist in allen Lösungmitteln schwerer löslich als die isomere α-Verbindung.

Chemisch reagieren die beiden Isomeren im allgemeinen gleichartig; die α-Verbindung nur bedeutend leichter.

Mit Zinkstaub und Eisessig oder beim Kochen der Benzol- bzw. Xylollösung mit Zinkstaub oder Kupferpulver entsteht *Dibromanthracen* vom Schmelzp. 220°. Mischprobe der aus beiden Isomeren erhaltenen Körper 220°, ebenso die mit reinem *Dibromanthracen*.

In Eisessig oder Aceton wird aus Jodkaliumlösung beim Erwärmen Jod in Freiheit gesetzt.

Alkoholisches Kali führt beide Bromide in das gleiche *1,3,9,10-Tetrabromanthracen* (?) über; Schmelzpunkt 265—266° (Andersen 238°, Graebe und Liebermann 254°). Dieses wird von Chromsäure zum *Dibromanthrachinon* vom Schmelzp. 269—270° oxydiert (Hammerschlag 265°). Über die Stellung der Bromatome in diesem Chinon ist bis jetzt nichts bekannt; wir halten es aus Analogiegründen für 1,3-Dibromanthrachinon, denn, wie später gezeigt wird, liefert Dichloranthracentetrachlorid mit alkoholischem Kali *1,3,9,10-Tetrachloranthracen*, das sich zu *1,3-Dichloranthrachinon* oxydieren läßt.

Beim *Erhitzen* liefern α- und β-Dibromanthracentetrabromid im wesentlichen identisches *2,9,10-Tribromanthracen*, Schmelzp. 170—171° (Graebe und Liebermann 169°, Kaufler und Imhof 171°), dessen Konstitution von Kaufler und Imhof[1]) durch Oxydation zum *2-Bromanthrachinon* festgelegt wurde.

Bei der Oxydation mit Chromsäure liefern beide Dibromanthracentetrabromide *Anthrachinon*.

Verhalten des α-Bromids gegen Licht.

Setzt man eine farblose Benzollösung von α-Dibromanthracentetrabromid der Einwirkung direkten Sonnen-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4708 (1904).

Digitized by Google

lichtes oder der Quecksilberlampe aus, so macht sich schon nach wenigen Augenblicken die braune Farbe des Broms bemerkbar, deren Intensität progressiv zunimmt. Durch kurzes Erwärmen bis zum Sieden wird die Reaktion vollendet. Bei gewöhnlichem Tageslicht ist längeres Kochen der Benzollösung erforderlich, bis die Reaktion einsetzt; dann schreitet sie, wie eine „autokatalytische" Reaktion, rasch vorwärts. Man entfernt zweckmäßig das abgespaltene Brom durch einige Tropfen Acetessigester und läßt erkalten. Man erhält lange, gelbe Nadeln, die aus Benzol umkrystallisiert bei 220° schmelzen.

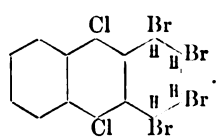
0,0964 g gaben 0,1074 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_8Br_2$	Gef.
Br	47,62	47,41

Der Körper ist nach eingehendem Vergleich identisch mit *Dibromanthracen.*

Beim Kochen im Dunklen ist die Verbindung beständig. Die braune Farbe des Broms bleibt im Dunklen in unveränderter Intensität bestehen, die Reaktion ist also nicht umkehrbar.

α-Dichloranthracentetrabromid,



1 Mol. *9,10-Dichloranthracen* (209—210°) wird mit wenig Chloroform angefeuchtet und 2 Mol. Brom zugegeben. Es wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Schöne, farblose, sechsseitige, flache Prismen, die bei 141—142° unter Zersetzung schmelzen. Aus Eisessig erhält man den Körper in feinen, weißen Nadeln; längeres Kochen in Benzol oder Eisessig führt Zersetzung herbei.

Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzin, leicht in heißem Benzol und in Chloroform.

In Eisessig oder Aceton wird aus Jodkaliumlösung

Digitized by Google

beim Erwärmen Jod freigemacht, das sich mit Thiosulfat titrieren läßt.

0,2550 g verbrauchten 16,8 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat.

	Ber. für $C_{14}H_8Cl_2Br_4$	Gef.
Br	4 At.	3,7

Der Umschlag beim Titrieren ist ohne Indicator nicht ganz scharf zu beobachten, daher die geringe Differenz.

Mit Zinkstaub und Eisessig oder in Benzol mit Kupferpulver entsteht *9,10-Dichloranthracen.* Schmelzpunkt 209—210°. Mischprobe.

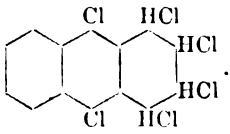
β-Dichloranthracentetrabromid.

Nach Hammerschlag aus *Dichloranthracen* mit Bromdämpfen gewonnen, Schmelzp. 178—179° (Schwarzer 166°, Hammerschlag 178°). Nadeln aus Benzol, schwerer löslich als die isomere *α*-Verbindung.

Die Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von alkoholischem Kali und beim Erhitzen sind aus beiden Isomeren identisch. Die *α*-Verbindung reagiert auch hier bedeutend leichter. Alkoholisches Kali gibt *9,10-Dichlor-1,3-dibromanthracen:* gelbe Nadeln. Schmelzp. 255—256 (Schwarzer, Hammerschlag 251—252°). Beim Erhitzen entsteht *9,10-Dichlor-2-bromanthracen*: Schmelzpunkt 168°. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht aus beiden Isomeren *Anthrachinon.*

Photochemische Reaktion: Die Benzollösung von *α*-Dichloranthracentetrabromid spaltet im Sonnenlicht oder unter der Quecksilberlampe 4 At. Brom ab: es entsteht *9,10-Dichloranthracen*, das einwandfrei identifiziert wurde. Die *β*-Modifikation zeigt diese Reaktion nicht.

Dichloranthracen-tetrachlorid,



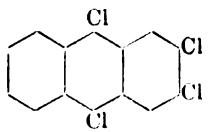
Die Angaben von Hammerschlag wurden im allgemeinen bestätigt gefunden. Zweckmäßiger arbeitet

Digitized by Google

man mit einem lebhaften Chlorstrom bei einer Temperatur von 20°. Gleichzeitig wird stets *Anthrachinonchlorid* neben öligen Beimengungen gebildet. Zur Reinigung und Trennung krystallisiert man wiederholt aus Benzol und Benzin um. Weiße, feine Nadeln vom Schmelzp. 205 bis 207° (Hammerschlag 187°, Liebermann und Lindemann 205—207°). Eine isomere Verbindung ließ sich nicht fassen. Bei der Reduktion mit Zink in Eisessig entsteht *Dichloranthracen*, aus Jodkalium wird *kein* Jod freigemacht; durch Licht wird die Verbindung nicht zersetzt.

Mit alkoholischem Kali entsteht glatt *1,3,9,10-Tetrachloranthracen* (VI). Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt 164°. Daraus durch Oxydation mit Chromsäure *1,3-Dichoranthrachinon* (VII) vom Schmelzp. 208° (Konstitutionsnachweis vgl. S. 172).

2,3,9,10-Tetrachloranthracen,



Das obige *Tetrachlorid* spaltet bei längerem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt Salzsäure ab; die erhaltene Schmelze wird zuerst aus Eisessig, dann wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 240 bis 241°. Schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln, leicht in heißem Benzol. (In den Mutterlaugen ließen sich geringe Mengen des bei 164° schmelzenden 1,3,9,10-Tetrachloranthracens nachweisen.)

0,1368 g gaben 0,2476 AgCl.

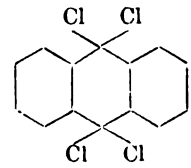
	Ber. für $C_{14}H_6Cl_4$	Gef.
Cl	44,93	44,76

Die Oxydation zum Anthrachinonderivat erfordert längeres Erwärmen mit einem Überschuß von Chromsäure. Man erhält schöne, lange, fast farblose Nadeln aus Benzol oder Eisessig. Sie schmelzen bei 267 bis 268° (korr.), sind also identisch mit dem von Ullmann

Digitized by Google

beschriebenen und bei 267—268° schmelzenden *2,3-Dichloranthrachinon.*

Anthrachinonchlorid,



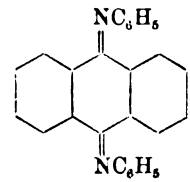
Man leitet Chlor in eine Lösung von Anthracen in Chloroform, wobei man zweckmäßig in Eiswasser kühlt und einen mäßigen Chlorstrom wählt, um die Bildung von *Dichloranthracentetrachlorid* möglichst zu verhüten Es entsteht eine klare Lösung, man destilliert das Chloroform bis auf ein geringes Volumen ab und läßt ruhig und langsam erkalten. Der Körper krystallisiert in großen, farblosen Prismen aus, man gießt die Mutterlauge — die reichliche Mengen von Tetrachlorid enthält — ab und wäscht die Krystalle mit Äther und Benzin nach.

Die Verbindung läßt sich nicht ganz unzersetzt umkrystallisieren. Sie schmilzt bei 170° unter vorherigem Erweichen (Schwarzer 149—150°).

Aus Jodkaliumlösung wird Jod freigemacht; mit Zinkstaub oder Kupferpulver entsteht *Dichloranthracen* vom Schmelzp. 209—210°.

Phenylhydrazin wirkt energisch auf das Chlorid ein. Bei Gegenwart von absolutem Alkohol entsteht schon in der Kälte unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein in langen, gelben Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzp. 209—210°; er ist stickstofffrei und identisch mit *9,10-Dichloranthracen.* Phenylhydrazin wirkt lediglich *reduzierend* auf das Chlorid ein; das erwartete *Diphenylhydrazon* des Anthrachinons konnte nicht gefaßt werden.

Anthrachinondianil,



Digitized by Google

Man übergießt 1 g fein gepulvertes *Anthrachinonchlorid* mit einer Lösung von 2 g *Anilin* in 20 ccm absolutem Alkohol und erwärmt unter Umrühren bis zum Sieden. Man setzt in der Wärme noch so lange Alkohol zu, bis alles gelöst ist und läßt erkalten. Das *Anil* scheidet sich in Blättchen oder Nadeln aus, die aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden. (Längeres Kochen ist zu vermeiden.)

Schöne, goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 201—202°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

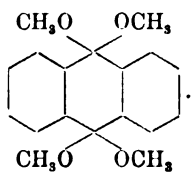
0,2430 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 19° und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{18}N_2$	Gef.
N	7,84	7,60

In konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe löslich, die bald in Gelb umschlägt. Die Lösung in Eisessig ist rot gefärbt (wahrscheinlich infolge teilweiser Verseifung zum Monoanil).

Durch verdünnte Essigsäure oder alkoholische Mineralsäuren wird der Körper außerordentlich leicht in *Anthrachinon* und *Anilin* gespalten.

Anthrachinontetramethylacetal,



Anthrachinonchlorid wird unter Zusatz von trockner Soda mit absolutem Methylalkohol kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Man filtriert heiß und setzt etwas Wasser hinzu. Das *Acetal* krystallisiert beim Erkalten in farblosen, großen Krystallen, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Schmelzp. 161—162°.

Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die heiße alkoholische Lösung gibt auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Mineralsäure sofort *Anthrachinon*.

In ganz analoger, glatter Reaktion geht das *Di-*

Digitized by Google

bromanthron (das Halbbromid des Anthrachinons) in *Anthrachinondimethylacetal* über, wenn man es mit absolutem Methylalkohol unter Zusatz von etwas Soda erwärmt. Schmelzp. 129°. Das gleiche Acetal hat Meisenheimer[1]) durch Oxydation von *Anthrachinonoximdimethylacetal* erhalten.

Untersuchungen über Chlorophyll:

von *Richard Willstätter.*

XXI. Einführung des Magnesiums in die Derivate des Chlorophylls;

von *Richard Willstätter* und *Lennart Forsén.*

[Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingelaufen am 9. Januar 1913.)

Theoretischer Teil.

Die Abkömmlinge des Chlorophylls, z. B. Phäophorbid, Phytochlorin, Phytorhodin und die verschiedenen Porphyrine, auch die Derivate des Hämins lassen sich leicht von Metall substituieren unter Bildung komplexer Verbindungen, die sich durch ihre Beständigkeit in saueren und alkalischen Medien auszeichnen. Solche Metallverbindungen entstehen z. B. bei der Einwirkung von Kupfer-, Zink- und Eisensalzen in Eisessig, oft auch in alkoholischer Lösung auf die stickstoffhaltigen Carbonsäuren und ihre Ester. Mit der Bildung der komplexen Verbindungen gehen bedeutende Veränderungen in der Farbe und in den basischen Eigenschaften Hand in Hand.

[1]) Diese Annalen **323**, 232 (1902).

Digitized by Google

Die Aufnahme der Metalle wird dadurch so augenfällig, daß man die allergeringsten Spuren gewisser Metalle, wie Zink oder Kupfer, mit Hilfe von Phytochlorin e nachweisen kann[1]), und daß es nur mit besonderen Vorsichtsmaßregeln gelingt, die magnesiumfreien Chlorophyllderivate ganz aschefrei zu erhalten. Der Zinkgehalt der Gläser ist störend, der Kupfergehalt von Lösungsmitteln (z. B. Methylalkohol I von Kahlbaum) verrät sich.

Es gibt auch komplexe Metallverbindungen der Chlorophyllderivate, die gegen Säure unbeständig sind. Sie entstehen unter ganz anderen Bedingungen. Phytochlorin liefert mit überschüssigem wasserfreiem Bariumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung die intensiv blaugrüne Lösung einer Bariumverbindung, und sogar die Alkalien sind zur Bildung analoger Verbindungen fähig. Löst man Phytochlorin und Phytorhodin in konz. alkoholischer Kalilauge auf, so schlägt die Farbe gänzlich um in intensives Chlorophyllgrün, und zwar im einen Fall in das Blaugrün der Komponente a, im anderen Fall in das Gelbgrün der Komponente b des Chlorophylls. Die komplexen Alkaliverbindungen werden schon beim Verdünnen mit Alkohol gespalten. Willstätter, Stoll und Utzinger haben vor kurzem diese Erscheinung spektroskopisch genauer untersucht[2]) und gezeigt, daß bei den komplexen Metallverbindungen der Chlorophyllgruppe jeder Grad von Beständigkeit verwirklicht wird. Zwischen den Extremen, den höchst unbeständigen Kalium- und den beispiellos beständigen Kupferverbindungen, steht der Magnesiumkomplex des natürlichen Farbstoffs.

Es ist uns nun gelungen, das Magnesium in die metallfreien Chlorophyllderivate einzuführen und dadurch wieder einen kleinen Schritt der Chlorophyllsynthese zu verwirklichen.

[1]) Willstätter, Stoll und Utzinger, diese Annalen **385**, 182 (1911).

[2]) a. a. O. 180.

Digitized by Google

Ein brauchbares Reagens hierfür ist Magnesiumoxyd bei Gegenwart sehr konzentrierter Alkalien. In geschmolzenem Kaliumhydroxyd löst sich Magnesium unter Wasserstoffentwicklung klar auf (z. B. 0,1 g Metall in 25 g KOH); bei weiterem Auflösen des Metalls trübt sich die Schmelze. Auch Magnesiumoxyd löst sich, zwar nur spurenweise, in methylalkoholischer Kalilauge, aber beträchtlich in geschmolzenem Ätzkali (z. B. 0,16 g MgO in 25 g KOH). Die Schmelze enthält vielleicht eine Verbindung der Magnesia mit dem Ätzkali, die man als Magnesiat bezeichnen kann: $Mg(OK)_2$.

Wenn man Phäophytin oder ein anderes metallfreies Chlorophyllderivat im silbernen Reagierrohr mit methylalkoholischem Kali und Magnesiumoxyd erhitzt, so entsteht eine Reihe der verschiedenen Phylline, die bei vorsichtigem Ansäuern mit grüner und mit leuchtend blauer und roter Farbe und intensiver Fluorescenz in Äther gehen.

Wir haben so aus dem Phytochlorin e zuerst das entsprechende Chlorophyllin und dann in größerem Maßstabe drei verschiedene Phylline gewonnen, je nachdem die Reaktionstemperatur 180, 200 oder 220° betrug. Die zwei zuerst entstehenden Phylline sind Dicarbonsäuren, welche noch nicht beschrieben worden sind. Sie sind isomer mit dem von Willstätter, Pfannenstiel und Fritzsche beschriebenen Glaukophyllin und Rhodophyllin. Während die letzteren beim Abbau des durch Verseifung in der Kälte gebildeten Chlorophyllinsalzes auftreten, führt die Einwirkung von Alkali auf das in der Hitze entstehende Isochlorophyllinsalz[1]) zu den zwei neuen Phyllinen, einem prächtig blauen, das als Cyanophyllin, und einem mit in Lösung roten, das als Erythrophyllin bezeichnet werden soll.

Ihre genauere Beschreibung wird in einer folgenden Mitteilung gegeben werden, die den Abbau der beiden

[1]) R. Willstätter und M. Utzinger, diese Annalen 382, 138 und 153 (1911).

Digitized by Google

Chlorophyllkomponenten behandeln soll; in der vorliegenden Arbeit dienen diese schönen Verbindungen nur als Beispiel für den glatten Eintritt des Magnesiums.

Als Endprodukt der Reaktion ist die magnesiumhaltige Monocarbonsäure Phyllophyllin erhalten worden,

$$[MgN_4C_{31}H_{33}]COOH,$$

die bisher nur in Form ihrer Salze bekannt war.

Natürlich gelingt es auch, die Methode zur Einführung von Magnesium auf die Porphyrine der Häminreihe zu übertragen. Überdies konnten wir das Verfahren für die Bildung anderer komplexer Metallverbindungen erweitern, z. B. Eisen in die Porphyrine einführen durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali und und Eisenoxyd.

Die Methode hat einen Übelstand. Durch die Anwendung starker Alkalien und hoher Temperatur wird die Bildung des Chlorophylls selbst und die seiner ersten Umwandlungsprodukte aus den magnesiumfreien Derivaten ausgeschlossen. Hier führt eine zweite Methode für die Einführung des Magnesiums zum Ziel, die auf der Reaktion der Chlorophyllderivate mit Grignardscher Lösung beruht.

Man kann Amino- und Iminogruppen bekanntlich quantitativ mit Hilfe der Magnesiumalkylhalogenide substituieren. Mit Phäophytin, z. B. mit der reinen Komponente a desselben, reagiert Methylmagnesiumjodid unter Bildung unlöslicher Magnesiumjodverbindungen. Bei der Einwirkung von 1 Mol. $MgCH_3J$ entsteht eine Fällung, welche 2 At. Magnesium enthält, bei Anwendung der doppelten Menge Grignardscher Lösung ein Salz mit 4 At. Magnesium. Die beiden *so erhaltenen Niederschläge gaben uns unter allen Umständen bei der Zersetzung mit Wasser*, Säuren, Salzlösungen und anderen Reagenzien *nur Phäophytin zurück.* Ganz anders war das Resultat bei Anwendung einer noch größeren Menge Magnesiummethyljodid (z. B. 8 Mole). Dadurch wird das Phäophytin

Digitized by Google

quantitativ in Form einer Verbindung niedergeschlagen, die bei Zersetzung mit Wasser und Äther eine *chlorophyllgrüne*, also magnesiumhaltige Lösung liefert. Führt man den nämlichen Versuch mit Chlorophyll selbst aus, so entsteht gleichfalls eine magnesium- und jodreiche Fällung, die bei der Zersetzung ein hinsichtlich des Magnesiumgehaltes und der Phytol- sowie Methoxylzahl unverändertes Chlorophyllpräparat liefert.

Die verschiedenen Estergruppen bleiben also fürs erste intakt bei der Behandlung mit Methylmagnesiumjodid.

Dennoch war das Resultat noch nicht brauchbar. Die so gebildeten Magnesiumverbindungen waren kein ganz unversehrtes Chlorophyll, sie gaben nämlich die „braune Phase" des Chlorophylls bei Einwirkung von Kalilauge nicht, sie waren also unter der Wirkung der bei der Hydrolyse auftretenden basischen Magnesiumverbindung allomerisiert.[1]) Als wir aber die Zersetzung der mit Grignardscher Lösung gewonnenen Fällung mit überschüssigem Mononatriumphosphat in rascher Operation ausführten, gelang es, die Phäophytinkomponente a in die reine *Chlorophyllkomponente a* überzuführen.

Auf gleichem Wege können alle möglichen Porphyrine in die entsprechenden Phylline umgewandelt werden.

Eine merkwürdige Beobachtung haben wir bei der Einwirkung der Grignardschen Lösung auf das Phäophytin b gemacht. Hier scheint eine Reduktion dieser sauerstoffreicheren Komponente zu erfolgen, ein Übergang in die a-Reihe, der aber noch nicht glatt ausgeführt werden konnte und noch genauer untersucht werden soll.

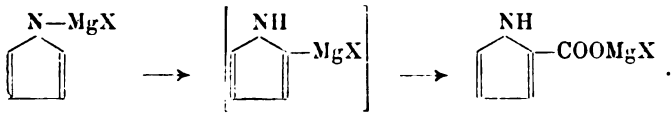
Über das Interesse, welches die künstliche Bildung des Magnesiumkomplexes beanspruchen mag, geht eine Folgerung hinaus, zu der unsere Beobachtungen anregen.

[1]) Diese Annalen 387, 317, 325 (1912).

Digitized by Google

In unseren ersten analytischen Untersuchungen über Chlorophyll ist ein Vergleich zwischen Chlorophyll und Grignardschen Verbindungen gezogen worden.[1]) Diese Parallele schien ungenau zu sein, da sie den Unterschied zwischen der Bindung des Metalls am Kohlenstoff in den magnesium-organischen Verbindungen und der Substitution am Stickstoff im Chlorophyll unbeachtet ließ. Indessen erscheint uns dieser Unterschied weder scharf noch charakteristisch.

Seit unserer Veröffentlichung hat B. Oddo[2]) wichtige Untersuchungen über Pyrrolmagnesiumjodid ausgeführt, das mit Kohlensäure und mit Säurechloriden unter Bildung von α-substituierten Pyrrolen reagiert, von α-Carbopyrrolsäure, α-Methyl- und Äthyl- und Phenylpyrrylketonen. Wahrscheinlich entsteht zuerst das N-Magnesiumderivat, das sich weiterhin entweder in die α-Magnesiumverbindung verwandelt oder als solche reagiert. Z. B.



Die Pyrrolmagnesiumderivate haben sich also — vergleichbar mit Natracetessigester — verhalten wie irgendwelche Grignardschen Körper mit Bindung des Metalls am Kohlenstoff.

Zu der nämlichen Klasse magnesium-organischer Verbindungen scheint das Chlorophyll zu gehören. Da in ihm die Pyrrolkerne vollständig substituiert sind, wird es nicht fähig sein, Kohlensäure seinem Molekül einzuverleiben. Aber die Affinität des Magnesiums mag bei der Anziehung und Umformung der Kohlensäure wirksam sein.

[1]) Diese Annalen **350**, 65 (1906).

[2]) Gazz. chim. ital. **39**, I, 649 (1909) und Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1012 (1910).

Digitized by Google

Experimenteller Teil.[1])

I. Einführung von Magnesium mit Magnesiumoxyd und Ätzkali.

1. *Bildung von Cyanophyllin.*

Einheitliches Cyanophyllinkalium entstand aus Phytochlorin e bei vierstündigem Erhitzen mit methylalkoholischem Kali und Magnesiumoxyd auf 180°. Wir haben die violette Modifikation des Chlorins (Lactamhydrat) verarbeitet und in Mengen von 1 g mit dem gleichen Gewicht Magnesia und 10 ccm konz. methylalkoholischer Lauge im Autoklaven mit Silbereinsatz erhitzt. Dann fällten wir das Kaliumsalz der gebildeten Magnesiumverbindung durch Zusatz von 50 ccm Wasser und etwas Kochsalzlösung vollständig aus. Das rohe Cyanophyllinkalium, dem noch Magnesia beigemischt war, wurde mit einem Liter Wasser aufgenommen und im Scheidetrichter mit 3 Liter Äther ausgeschüttelt, um es vorsichtig mit primärem Natriumphosphat anzusäuern. In Freiheit gesetzt, ging das Phyllin mit rein blauer Farbe und sehr starker, leuchtend roter Fluorescenz in den Äther. Die Lösung haben wir mit viel Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und auf 10 ccm eingeengt. Dann war es notwendig, nochmals zu filtrieren, da das Cyanophyllin sich ähnlich zersetzt wie Phyllophyllin, sogar noch leichter als dieses, indem es sich in Magnesiumsalz, hauptsächlich vom entsprechenden Porphyrin, verwandelt. Schon beim Stehen in der Kälte wird die ätherische Lösung allmählich trübe und grau. Die Ausbeute an dem freien Phyllin leidet dadurch, wir erhielten nur 0,4 g, obwohl das Kaliumsalz so gut wie quantitativ gebildet war.

Die konz. ätherische Cyanophyllinlösung gab mit Petroläther einen grünblauen flockigen Niederschlag, der für die Analyse im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ge-

[1]) Die mitgeteilten Versuche sind im Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt worden.

Digitized by Google

trocknet worden ist. Er enthält zwar unter diesen Umständen noch gebundenen Äther; dies stört aber nicht die Bestimmung des Verhältnisses von Magnesium zum Stickstoff.

I. 0,2057 g gaben 12,43 ccm $^n/_{10}$-NH_3 (nach Kjeldahl).
II. 0,1015 g „ 0,0060 Asche (MgO).

	Ber. für $C_{33}H_{34}O_4N_4Mg + C_4H_{10}O$	Gef. I	Gef. II
N	8,66	8,68	—
Mg	3,75	—	3,57

Hieraus ergibt sich das Atomverhältnis N_4 : 0,95 Mg.

Das Cyanophyllin wird gekennzeichnet durch die Farbe und Fluorescenz seiner Lösungen und durch ihre außerordentliche Unbeständigkeit, ferner durch die basischen Eigenschaften des entsprechenden Porphyrins und die Farbe der saueren Lösungen des letzteren. Die Ätherlösung von Cyanoporphyrin gibt an einprozentige Salzsäure nur Spuren, an dreiprozentige viel ab; die Salzsäurezahl ist 3 bis $3^1/_2$. Die Farbe in konz. Salzsäure ist bläulich grün, in verdünnter schwach grünstichig blau ohne Stich ins Rote.

2. *Bildung von Erythrophyllin.*

Ein zweites Phyllin, ebenfalls eine Dicarbonsäure, entsteht bei $4^1/_2$stündigem Erhitzen von Phytochlorin mit Magnesia und methylalkoholischer Kalilauge auf 200°. Das Erythrophyllinkalium fiel auf Zusatz von 100 ccm Wasser aus, während eine geringe Menge von Cyanophyllin in der Mutterlauge blieb. Das Kaliumsalz wurde getrocknet dann mit Sprit angerieben und darin gelöst. Durch Ansäuern mit Monokaliumphosphat bei Gegenwart von Äther setzten wir das Phyllin in Freiheit, die prächtig rote und leuchtend fluorescierende Ätherlösung wurde durch sehr häufiges Waschen mit Wasser von Alkohol befreit und auf wenige Kubikzentimeter eingeengt. Vor der Analyse ist das Phyllin im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz auf 105° erhitzt worden.

Digitized by Google

I. 0,1185 g gaben 8,42 ccm $^n/_{10}$-NH_3 (nach Kjeldahl).
II. 0,1523 g „ 0,0103 Asche (MgO).

	Ber. für $C_{33}H_{34}O_4N_4Mg$	Gef. I	Gef. II
N	9,77	9,95	—
Mg	4,24	—	4,08

Wir finden wieder das Atomverhältnis N_4 : 0,95 Mg.

Das Erythrophyllin ist in ätherischer Lösung rot ohne blaue Nuance; sein Ammoniumsalz ist in trocknem Äther löslich. Das zugehörige Porphyrin ist in Äther äußerst schwer löslich; in konz. Salzsäure löst es sich rot mit violettem Tingieren, in verdünnter Salzsäure ist das Chlorhydrat unlöslich.

3. *Phyllophyllin aus Phytochlorin.*

Wird beim Erhitzen mit Magnesiumoxyd und methylalkoholischer Kalilauge die Temperatur 6 Stunden lang auf 220° gehalten, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure die magnesiumhaltige Monocarbonsäure Phyllophyllin, die von Willstätter und Fritzsche[1]) beschrieben und wegen ihrer Zersetzlichkeit nur in Form ihrer Salze analysiert worden ist. Nach dem Erhitzen von 1 g Phytochlorin mit 15 ccm der Lauge und 1 g MgO ist das gebildete Kaliumsalz mit 50 ccm Wasser vollständig ausgefällt worden. Durch Verreiben mit Wasser und Äther wurde es in Lösung gebracht und mit Phosphat vorsichtig angesäuert. Die ätherische Lösung enthielt eine Beimischung von zweicarboxyligem Phyllin, das sich durch viermaliges Anschütteln mit sehr viel 0,025 prozentigem Ammoniak beseitigen ließ. Dann wurde der Äther wieder mit primärem Phosphat durchgeschüttelt, gewaschen und getrocknet. Es gelang aus der bis auf etwa 15 ccm eingeengten, nochmals filtrierten Lösung das Phyllophyllin durch Zusatz von Petroläther (400 ccm) in reinem Zustand auszufällen (0,5 g).

Die Substanz ist im Vakuum der Wasserstrahlpumpe

[1]) Diese Annalen **371**, 80 (1909).

Digitized by Google

getrocknet und mit einem Gehalt an gebundenem Äther analysiert worden; die Zahlen ergeben das Atomverhältnis $N_4 : 0{,}92$ Mg.

I. 0,2270 g gaben 16,27 ccm $^n/_{10}$-NH_3 (nach Kjeldahl).
II. 0,1727 g „ 0,0115 Asche (MgO).

	Ber. für $C_{32}H_{34}O_2N_4Mg$	Gef. I	Gef. II
N	9,27	10,04	—
Mg	4,02	—	4,02

Das Phyllophyllin war in Äther blaustichig rot und zeigte Fluorescenz, sein Calciumsalz war leicht löslich in Äther. Das Phyllin verlor leicht sein Magnesium und lieferte Phylloporphyrin, dessen Identifizierung auf seiner Verteilung zwischen Äther und Salzsäure beruhte. Aus der Lösung von 3 mg dieses Porphyrinpräparates in 100 ccm Äther gingen 32,8 Proz. in 100 ccm 0,5 prozentiger Salzsäure über.

II. Einführung von Magnesium mit Hilfe Grignardscher Verbindungen.

4. *Reaktion von Phäophytin mit Methylmagnesiumjodid.*

Die für die folgenden Versuche dienende Grignardsche Lösung erforderte zur Neutralisation eines Kubikzentimeters 11,94 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4, entsprechend 0,198 g $MgJCH_3$, d. i. 1 Mol. für 1 g Phäophytin a.

Diese Menge der Magnesiumlösung gab mit der Ätherlösung (700 ccm) von 1 g Phäophytinkomponente a eine unvollständige Fällung, dunkle Flocken, die nach der Isolierung unter vollkommenem Feuchtigkeitsausschluß in dem Apparate von E. Beckmann und Th. Paul[1]) und nach dem Trocknen ein in allen Solvenzien unlösliches blauschwarzes Pulver bildeten (0,6 g). Es blieb also viel Phäophytin in der Mutterlauge.

Das exsiccatortrockne Präparat enthielt 4,46 Proz. N, 3,85 Mg und 18,0 J, entsprechend dem Atomverhältnis:

$$N_4 : 2{,}0\ Mg : 1{,}8\ J.$$

[1]) Diese Annalen 266, 1 (1891).

Digitized by Google

Diese Magnesiumverbindung ließ bei der Zersetzung mit allen möglichen Reagenzien kein Chlorophyll entstehen, sondern bildete nur Phäophytin zurück.

Auch die doppelte Menge Methylmagnesiumjodid (2 ccm für 1 g Phäophytin a in 700 ccm Äther) reichte nicht hin, um das Phäophytin vollständig auszufällen; sie gab einen viel magnesiumreicheren Niederschlag, der auch in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich war und aus welchem gleichfalls mit Wasser oder verdünnter Phosphorsäure hauptsächlich Phäophytin regeneriert wurde.

Dieses zweite Präparat enthielt 3,92 bzw. 3,97 Proz. N, 6,88 Mg, 31,4 J und ergab das Verhältnis:

$$N_4 : 4{,}0\ Mg : 3{,}5\ J.$$

Als wir die Menge der Grignardschen Lösung nochmals verdoppelten, also 4 Mole Methylmagnesiumjodid einwirken ließen, war die Fällung des Phäophytins ziemlich vollständig und der Niederschlag zeigte ein ganz anderes Verhalten gegen Wasser und Säure: ein Atom Magnesium blieb bei der Hydrolyse im Molekül.

Aus den Vorarbeiten für diese Methode der Einführung des Metalls verdient noch Erwähnung, daß reines Chlorophyll beim Fällen mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid (etwa 8 Molen) und Zersetzen des Niederschlages mit Mononatriumphosphat unversehrt zurückgewonnen werden konnte. Weder im Magnesium- noch im Phytolgehalt oder an der Gruppe $COOCH_3$ war eine Veränderung erfolgt. Die Analyse von solchem wiedergewonnenem Chlorophyll ergab nämlich das Verhältnis:

$$N_4 : 1{,}02\ Mg : 0{,}93\ Phytol^1) : 0{,}98\ OCH_3.$$

5. *Umwandlung von Phäophytin a in Chlorophyll a.*

Das Ausgangsmaterial für diesen Versuch war ein Präparat der Phäophytinkomponente a, das bei der Hydro-

---

[1]) Bei der Phytolbestimmung (siehe auch Abschnitt 5) kommen oft kleine Verluste vor.

Digitized by Google

lyse glatt Phytochlorin e lieferte. Die ätherische Lösung dieses Phäophytins (1 g in 1 Liter) haben wir mit der Grignardschen Lösung tropfenweise versetzt, bis eine Probe im Reagierglas beim Durchschütteln mit verdünnter Phosphorsäure eine nicht mehr olivstichige, sondern rein blaue Lösung lieferte. Dann war auch die gesamte Menge in hellgrünen Flocken niedergeschlagen. Die Zersetzung des viel Jod und Magnesium enthaltenden Zwischenproduktes gibt ein schönes Resultat, wenn man sie rasch mit viel überschüssigem primären Phosphat ausführt, indem man z. B. einen Liter 10 prozentiger Mononatriumphosphatlösung auf einmal hinzufügt und sofort kräftig durchschüttelt. Die ätherische Lösung zeigt nun die prachtvoll blaue Farbe der Chlorophyllkomponente a. Nach gründlichem Waschen mit sehr viel Wasser und Trocknen der Lösung wurde das gebildete Chlorophyll mit Petroläther ausgefällt (0,8 g).

Bei unmittelbarem Vergleich stimmte es genau mit der von Willstätter und Isler[1]) beschriebenen reinen Chlorophyllkomponente a überein, namentlich in folgenden Merkmalen:

1. Die ätherische Lösung ist konzentriert blau und und wird beim Verdünnen mehr grünstichig.
2. Die Magnesiumverbindung gibt mit methylalkoholischem Kali den charakteristischen Farbumschlag, und zwar die ausgesprochen gelbe Phase.
3. Bei der Spaltungsprobe entsteht Phytochlorin e nur mit einer kleinen Beimischung von schwächer basischem Phytochlorin (g).

Für die Analyse ist die Substanz beim Siedepunkt des Acetons im Hochvakuum zur Konstanz getrocknet worden. Präparat A war aus reinem Phäophytin a gewonnen, B aus gewöhnlichem Phäophytin; natürlich wies nur das erstere die angeführten Merkmale der Einheitlichkeit auf.

[1]) Diese Annalen **390**, 269 (1912).

Digitized by Google

Präparat A.

I. 0,1689 g gaben 7,45 ccm $^n/_{10}$-NH_3 (nach Kjeldahl).
II. 0,1637 g „ 0,0071 Asche (MgO).
III. 0,1428 g „ 0,0332 AgJ (bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel).
IV. 0,2247 g gaben 0,0646 Phytol.

Präparat B.

V. 0,1804 g gaben 7,51 ccm $^n/_{10}$-NH_3 (nach Kjeldahl).
VI. 0,2300 g „ 0,0098 Asche (MgO).
VII. 0,1036 g „ 0,0248 AgJ (nach Zeisel).
VIII. 0,3083 g „ 0,0885 Phytol.

	Ber. für Chlorophyll a (nach Willstätter u. Isler)	Gef. I	II	III	IV
N	6,21	6,18	—	—	—
Mg	2,70	—	2,62	—	—
OCH_3	3,44	—	—	3,07	—
Phytol	32,85	—	—	—	28,9
		V	VI	VII	VIII
N	6,21	5,83	—	—	—
Mg	2,70	—	2,57	—	—
OCH_3	3,44	—	—	3,16	—
Phytol	32,85	—	—	—	28,7

6. *Phyllophyllinmethylester aus dem Porphyrinester.*

Als Beispiel für die bei allen Porphyrinen anwendbare Einführung des Magnesiums in die komplexe Bindung mit Hilfe der Grignardschen Lösung sei die Bildung des Phyllophyllinmethylesters angeführt, wodurch die Kenntnis von diesem besonders interessanten, aber wegen seiner Zersetzlichkeit noch ungenügend beschriebenen Phyllin ergänzt wird.

Der Phylloporphyrinmethylester, den Willstätter und Utzinger[1]) beschrieben haben, wurde in siedendem absolutem Äther gelöst (0,7 g in 1 Liter) und nach dem Erkalten Tropfen für Tropfen mit Methylmagnesiumjodid gefällt, bis eben eine kleine Probe nach vorsichtiger Zersetzung mit primärem Phosphat keine Spur Phylloporphyrinester mehr zurückbildete, nämlich nichts mehr aus ätherischer Lösung an 2prozentige Salzsäure abgab.

[1]) Diese Annalen 382, 184 (1911).

Digitized by Google

Die Substanz war quantitativ in himbeerroten Flocken gefällt; es war nicht nötig, diese zu isolieren, sondern wir schüttelten einfach die Suspension in Äther mit überschüssigem Mononatriumphosphat durch und engten dann die Lösung nach dem üblichen Waschen und Trocknen sehr weit ein. Erst als das Lösungsmittel bis auf ein paar Kubikzentimeter abdestilliert worden war, krystallisierte der Methylester des Phyllophyllins in kleinen rhombenförmigen Blättchen, deren stumpfe Winkel oft abgerundet waren. Aber die einmal auskrystallisierte Substanz war nur recht wenig löslich in Äther, auch schwer in Holzgeist, hingegen leicht in Aceton und Chloroform.

Für die Analyse ist die Substanz im Vakuum der Quecksilberpumpe zur Konstanz getrocknet worden.

I. 0,1600 g gaben 0,0116 Asche (MgO).
II. 0,1139 g „ 0.0470 AgJ (bei der Methoxylbestimmung).

	Ber. für $C_{33}H_{34}O_5N_4Mg$	Gef. I	Gef. II
Mg	4,47	4,37	—
OCH_3	5,70	—	5,45

Der Phyllophyllinester läßt sich schön umkrystallisieren aus Äthylalkohol, worin er kalt ziemlich schwer, heiß bedeutend leichter löslich ist, und bildet dann große rhombenförmige Täfelchen. Die Lösung in Äther ist blaustichig rot wie diejenige der entsprechenden Carbonsäure, sie zeigt Fluorescenz. 6 prozentige Salzsäure wirkt nur langsam auf die ätherische Lösung dieser Magnesiumverbindung, 15 prozentige momentan, methylalkoholische Kalilauge schlägt daraus sofort Phyllophyllinkalium nieder.

Digitized by Google

Über Oxycatechin und Catechincarbonsäure;

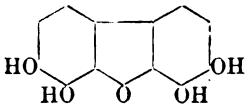
von *M. Nierenstein.*

[Mitteilung aus dem biochemischen Laboratorium der Universität Bristol.]

(Eingelaufen am 10. Januar 1913.)

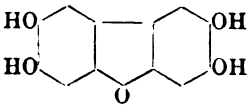
Vor einiger Zeit habe ich[1]) in diesen Annalen über das 1,2,7,8-Tetraoxybiphenylenoxyd (I) und das Purpurotannin (1,2,7,8-Tetraoxybiphenylenoxyd-4,5-dicarbonsäure) mitgeteilt und auf die, allem Anscheine nach abnormale Farbe dieser Verbindungen hingewiesen. Von ihnen müßte man nämlich erwarten, daß sie farblos sein sollten. besonders in Anbetracht der Farblosigkeit des Biphenylenoxyds und des 2,3,7,6-Tetraoxybiphenylenoxyds (II) von Schüler.[2])

I



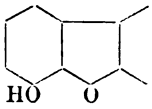
rot

II



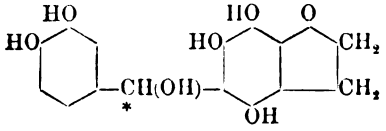
farblos

Die Farbe dieser Verbindungen habe ich seinerzeit auf das zum Sauerstoff des Furfuranringes peri-ständige Hydroxyl bezogen:



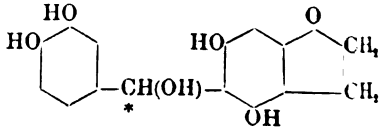
es sei hier daher als weiteres Beispiel das *Oxycatechin* (III), das zum Unterschied vom ***farblosen*** Catechin (IV) *strohgelb* gefärbt ist, beschrieben.

III



strohgelb

IV



farblos

[1]) Nierenstein, diese Annalen **386**, 324 (1912).

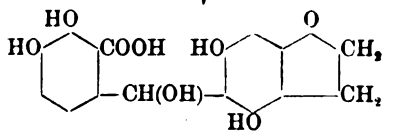
[2]) Arch. d. Pharm. **245**, 262 (1907).

Digitized by Google

Auch hier scheint das peri-ständige Hydroxyd die Farbe des Oxycatechins zu bedingen. Der *sauere* Charakter des Hydroxyls scheint die *basischen* bzw. *auxochromen* Eigenschaften des Furfuransauerstoffs zu wecken und so die Farbe dieser Verbindung hervorzurufen, was mit der Ansicht von Kauffmann[1]): „die auxochromen Eigenschaften des Sauerstoffs sind im Zusammenhang mit seinen basischen" übereinstimmt.

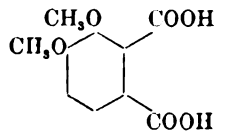
Von diesem Gedanken ausgehend habe ich es ferner versucht, in die peri-Stellung im Catechin die stärker sauere Carboxylgruppe einzuführen, in der Erwartung, so eine tiefer gefärbte Catechincarbonsäure zu erhalten. Ich erhielt hierbei aber eine farblose Säure, doch kommt ihr folgende Konstitution zu:

V



,

da der daraus erhältliche Pentamethylcatechincarbonsäuremethylester bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung *Hemipinsäure*,



,

liefert.

Oxycatechin (Formel III).

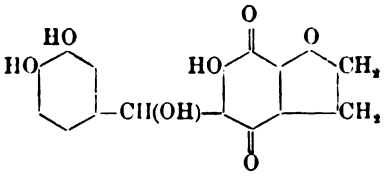
Das Oxycatechin wird durch acetylierende Reduktion und Verseifen aus dem *Catechon*[2])

---

[1]) Die Auxochrome S. 84, Stuttgart 1907.

[2]) Kostanecki und Tambor, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1867 (1902); vgl. auch R. Krembs, Zur Kenntnis des Catechins S. 29, Diss. Bern (1903). In Anschluß an unsere Untersuchungen über

Digitized by Google



gewonnen. Auf je 5 g Catechon kommen 60—70 ccm Essigsäureanhydrid und 10 g Zinkstaub. Das Erhitzen am Steigerohr dauert 4—6 Stunden. Hierauf wird filtriert, mit Wasser gefällt und das Reaktionsprodukt, in Alkohol gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt. Beim Einengen der Lösung scheidet sich das Oxycatechin als gelbliches Pulver aus. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in stumpfen Nadeln, die unter Zersetzung bei 284—285° schmelzen. Seine strohgelbe Farbe verliert es auch bei öfterem Umkrystallisieren (ein Präparat wurde achtmal, ein anderes dreimal umkrystallisiert) aus Alkohol mit Tierkohle nicht. Außer in Alkohol löst es sich ziemlich leicht in Eisessig (woraus es in rosettenartig verwachsenen Nadeln krystallisiert), schwieriger dagegen in Aceton, und es ist ferner in Benzol, Toluol usw. ganz unlöslich. Auf gebeizte Baumwolle färbt es wie Catechin, doch scheint seine Ausfärbung auf Aluminium einen Stich ins Gelbe zu haben, was bekanntlich beim Catechin nicht der Fall ist.

0,2012 g gaben 0,4352 CO_2 und 0,0882 H_2O.
0,1682 g „ 0,3626 CO_2.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_7$ (306)	Gef.	
C	58,80	58,99	58,78
H	4,60	4,87	—

---

anthocyanin-artige Verbindungen [Nierenstein und Wheldale, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3487 (1911); Nierenstein, ebenda **45**, 499 (1912)] habe ich auch das Catechon auf die Anthocyaninreaktion geprüft und gefunden, daß es die charakteristische Blaufärbung mit Alkali *nicht* gibt. Auf die theoretische Bedeutung des Ausbleibens dieser Reaktion beim Catechon für die Anthocyaninchemie werde ich gelegentlich zurückkommen.

Digitized by Google

Hexamethyloxycatechin, $C_{15}H_8O(O.CH_3)_6$.

Mit Diazomethan[1]) läßt sich das Oxycatechin vollständig methylieren. 1 g Oxycatechin, in Äther suspendiert, wird mit Diazomethan (aus 14 ccm Nitrosomethylurethan) behandelt und der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 102° schmelzen. Für die Elementaranalyse wurde längere Zeit im Vakuum über Paraffin getrocknet.

0,1426 g gaben 0,3372 CO_2 und 0,0882 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{26}O_7$ (390)	Gef.
C	64,60	64,48
H	6,70	6,87

Catechincarbonsäure (Formel V).

Je 5 g Catechin, in 100 ccm Wasser gelöst, wurden mit 10 g Tetrachlorkohlenstoff und 5 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser am Rückflußkühler 6—8 Stunden gekocht[2]) und nach dem Vertreiben des Tetrachlorkohlenstoffs in offener Schale mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Hierauf wird mit viel Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit mit Kohlensäure gesättigter Natriumcarbonatlösung behandelt. Der angesäuerte Natriumcarbonatteil wird mit Äther ausgezogen, wobei dann nach dem Verdampfen des Äthers die Säure in guter Ausbeute (etwa 60 Proz. der Theorie) zurückbleibt. Sie

[1]) Auch im Catechin, in dem sich das Brückenhydroxyl der Methylierung mit Dimethylsulfat entzieht und das so nur *Tetramethoxycatechin*, $C_{15}H_9O.(OH)(O.CH_3)_4$ liefert (Kostanecki und Tambor a. a. O.), erfolgt mittelst Diazomethan vollständige Methylierung. Das *Pentamethylcatechin*, $C_{15}H_9O.(O.CH_3)_5$, krystallisiert aus Benzol in kleinen, glänzenden Nadeln, die bei 84—86° schmelzen.

0,1812 g, im Vakuum über Paraffin getrocknet, gaben 0,4436 CO_2 und 0,1104 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{24}O_6$ (360)	Gef.
C	66,70	66,54
H	6,70	6,77

[2]) Vgl. Nierenstein und Rixon, diese Annalen **394**, 253 (1912), die so die Leukoellagdicarbonsäure erhalten haben.

Digitized by Google

krystallisiert aus Wasser in kleinen, scharfen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung bei 274—277°. Bei 261—263° beginnt sie zu sintern. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Aceton, dagegen schwer in Benzol und Toluol. In Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist sie fast unlöslich. Auf gebeizte Baumwolle zieht sie wie Catechin, ohne daß sie dabei auf Aluminium, wie beim Oxycatechin erwähnt, einen Stich ins Gelbe hervorruft.

0,1682 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,3546 CO_2 u. 0,0724 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_8$ (334)	Gef.
C	57,50	57,49
H	4,20	4,78

Pentamethylcatechincarbonsäuremethylester,

$C_{15}H_8O(O \cdot CH_3)_5(COOCH_3)$.

1 g der Säure, in Äther gelöst, wird mit Diazomethan (aus 16 ccm Nitrosomethylurethan) behandelt und der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers aus Petroläther umkrystallisiert. Schöne ausgewachsene Säulen, die bei 92° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Für die Analyse wird im Vakuum über Paraffin getrocknet.

0,1722 g gaben 0,4046 CO_2 und 0,0936 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{26}O_8$ (430)	Gef.
C	64,20	64,08
H	6,00	6,03

Wie schon erwähnt, liefert der Pentamethylcatechincarbonsäuremethylester bei der Oxydation *Hemipinsäure*. 2 g des Esters, in Wasser suspendiert, werden auf dem Wasserbad mit 50 ccm 2n-Kaliumpermanganat und 50 ccm 2n-Kalilauge oxydiert. Die filtrierte Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit viel Äther ausgezogen. Der Rückstand des Ätherauszuges krystallisiert aus Wasser in kleinen Nadeln, die bei 173 bis 174° unter Aufbrausen (schnelles Erhitzen!) schmelzen, was mit der Schmelzpunktsangabe von Pschorr und

Digitized by Google

Sumuleanu[1]) für das synthetische Produkt (177°) gut übereinstimmt.

0,1826 g, bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gaben 0,3556 CO_2 und 0,0782 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$ (226)	Gef.
C	53,10	53,13
H	4,40	4,75

Spaltung der racemischen Catechincarbonsäure.

Die Säure läßt sich über das Strychninsalz in die beiden aktiven Komponenten spalten. Für die Konstitution des Catechins (vgl. Formel IV) ist dieser Befund von ausschlaggebender Bedeutung, da es, wie eine Reihe von Versuchen ergeben haben, ***optisch-inaktiv*** ist, was eventuell gegen die ihm von Kostanecki[2]) gegebene Konstitutionsformel, da es sich um ein in der Natur vorkommendes Produkt handelt, sprechen dürfte.

3 g der Catechincarbonsäure, in 75 ccm Alkohol gelöst, werden mit 3 g Strychnin versetzt, auf dem Wasserbad erwärmt und filtriert. Hierauf wird im Vakuum etwas eingeengt, wobei schon Ausscheidung des Salzes eintritt. Nach 24 Stunden wird filtriert und das Strychninsalz in Alkohol gelöst, auf 0° abgekühlt und mit stark gekühlter $^n/_{10}$-Kalilauge zersetzt.

l-Catechincarbonsäure.

Die freie Säure krystallisiert aus Wasser in kleinen Nadeln, die bei 270—273° unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung schmelzen.

0,4274 g, in 100 ccm Alkohol gelöst, drehten im 2 dcm-Rohr bei 18° im Natriumlicht 5,83° nach links.

$$[\alpha]_D^{18} = -68{,}22°.$$

0,1122 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,2372 CO_2 u. 0,0452 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_8$ (334)	Gef.
C	57,50	57,65
H	4,20	4,47

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3411 (1899).

[2]) Vgl. hierzu H. Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, S. 81—92. Braunschweig 1909.

Digitized by Google

d-Catechincarbonsäure.

Das Filtrat des l-Strychninsalzes wird im Vakuum auf ungefähr 40 ccm eingeengt, wobei man die erste Krystallmenge verwirft und aus der zweiten Krystallisation die d-Säure, wie oben beschrieben, freimacht. Die Säure krystallisiert aus Wasser in kleinen Nadeln, die bei 273° unter Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen.

0,2824 g, in 100 ccm Alkohol gelöst, drehten im 4,4 cm-Rohr bei 18° im Natriumlicht 0,52° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{18} = + 76{,}4°.$$

Über unsymmetrische cyclische und acyclische Pinakone und deren Umlagerungsprodukte; ein Beitrag zur Kenntnis der Pinakolinumlagerung;

von *Hans Meerwein.*

[Zweite Mitteilung.][1])

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 20. Januar 1913.)

Theoretischer Teil.

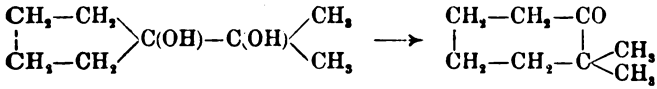
Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit W. Unkel gezeigt, daß das *as-Dimethyltetramethylenglykol* oder *1-Isopropylcyclopentan-1,6-diol*[2]) bei der Pinakolinumlagerung unter Erweiterung des fünfgliedrigen

[1]) Erste Abhandlung siehe diese Annalen **376**, 152 (1910).

[2]) Ich habe mich in folgendem für die erstere Bezeichnungsweise entschieden, weil dadurch eine einheitliche und übersichtliche Nomenklatur für sämtliche Pinakone ermöglicht wird.

Digitized by Google

Ringes zum sechsgliedrigen in das *2,2-Dimethylcyclohexanon* übergeht:

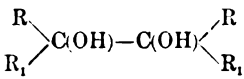


Die weitere Verfolgung dieser Reaktion hat eine Reihe überraschender und bemerkenswerter Tatsachen ergeben, die zugleich einen tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus der Pinakolinumlagerung gestatten. Die wichtigsten hierauf bezüglichen Resultate können kurz in folgenden Sätzen zusammengefaßt werden:

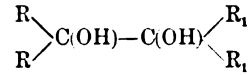
1. Bei der Pinakolinumlagerung treten keine isolierbaren, charakterisierungsfähigen Zwischenprodukte wie Trimethylenderivate oder Äthylenoxyde auf, dieselbe ist vielmehr als eine wahre intramolekulare Atomumlagerung zu betrachten.

2. Das Verhalten der cyclischen Pinakone bei der Pinakolinumlagerung stellt lediglich einen Spezialfall einer allgemeinen, auch bei den acyclischen Pinakonen herrschenden Gesetzmäßigkeit dar.

3. Der Verlauf der Pinakolinumlagerung wird je nach dem Bau der Pinakone von verschiedenen Faktoren bestimmt. Derselbe hängt bei den *symmetrischen* Pinakonen vom allgemeinen Typus



ausschließlich ab von der verschiedenen Wanderungsleichtigkeit der Radikale R und R_1, bei den *unsymmetrisch* gebauten Pinakonen der Formel



ist er dagegen bedingt durch die verschiedene Haftfestigkeit der beiden Hydroxylgruppen.

4. Das Studium der Pinakolinumlagerung ermöglicht es nicht nur, den verschiedenen Grad der Haftfestigkeit der Hydroxyle in unsymmetrischen Pinakonen experimen-

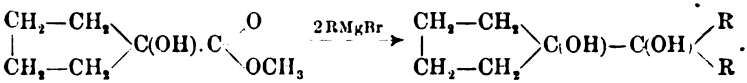
Digitized by Google

tell zu ermitteln, sondern, da derselbe in erster Linie abhängig ist von der verschiedenen Affinitätsbeanspruchung der mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbundenen Radikale, so ist damit gleichzeitig eine einfache Methode gegeben, die Radikale in bezug auf ihre Affinitätsbeanspruchung miteinander zu vergleichen.

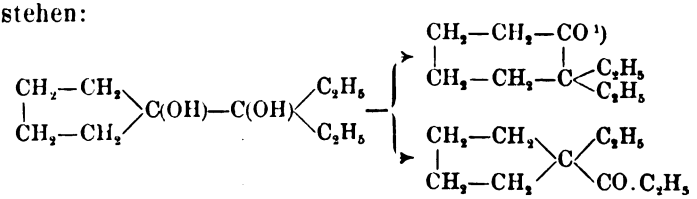
Der eingehenden Erörterung dieser theoretischen Fragen sei die Besprechung der auf experimentellem Wege aufgefundenen Ergebnisse vorangeschickt.

I. Cyclische Pinakone.

Zunächst wurden die dem as-Dimethyltetramethylenglykol analog gebauten Pinakone, das as-Diäthyl- und as-Diphenyltetramethylenglykol in den Kreis der Untersuchung gezogen. Beide lassen sich leicht durch Umsetzung von α-Oxycyclopentancarbonsäureester mit Äthyl- bzw. Phenyl-magnesiumbromid gewinnen:



Das *as-Diäthyltetramethylenglykol* zeigt bei der Pinakolinumlagerung insofern ein vom as-*Dimethyl*tetramethylenglykol abweichendes, bemerkenswertes Verhalten, als in diesem Fall nebeneinander die beiden theoretisch möglichen isomeren Pinakoline, das *2,2-Diäthylcyclohexanon* und das *1,1-Äthylpropionylcyclopentan* entstehen:



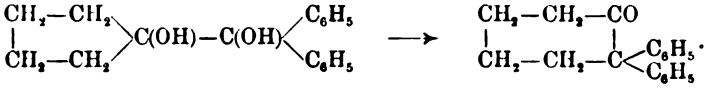
Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren ist abhängig von der bei der Umlagerung eingehaltenen Tem-

[1]) Der besseren Übersicht halber ist der Beweis für die Konstitution der entstehenden Pinakoline in allen Fällen in den speziellen Teil verlegt worden.

Digitized by Google

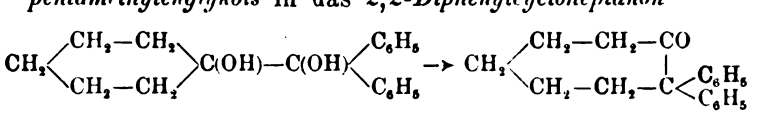
peratur, und zwar in dem Sinne, daß der Gehalt an 2,2-Diäthylcyclohexanon mit der Temperatur steigt, jedoch entsteht das 1,1-Äthylpropionylcyclopentan stets in weit überwiegender Menge.

Während also in diesem Fall die Tendenz zur Umwandlung des Fünferringes in den Sechsring relativ gering ist, liefert das *as-Diphenyltetramethylenglykol* bei der Umlagerung in glatter Weise und in fast theoretischer Ausbeute unter Ringerweiterung das *2,2-Diphenylcyclohexanon*:

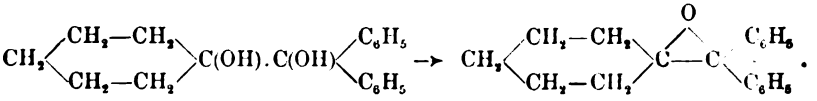


Andeutungen für das Auftreten eines isomeren Pinakolins konnten in diesem Falle nicht beobachtet werden.

Der außerordentlich glatte Verlauf der Umlagerung ließ eine Übertragung dieser Reaktion auf den sechsgliedrigen Ring, d. h. die Umwandlung des *as-Diphenylpentamethylenglykols* in das *2,2-Diphenylcycloheptanon*



nicht unwahrscheinlich erscheinen. Es zeigte sich jedoch, daß, in Übereinstimmung mit der v. Baeyerschen Spannungstheorie, der Bildung eines siebengliedrigen Ringes ein erheblicher Widerstand entgegengesetzt wird. Die Umlagerung führt in diesem Fall unter Erhaltung des sechsgliedrigen Ringes zu einem sogenannten *α*-Pinakolin, dem *as-Diphenylpentamethylenäthylenoxyd*:

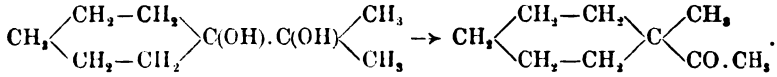


Auffallend ist, im Hinblick auf die bereits bekannten *α*-Pinakoline, die große Beständigkeit dieses Äthylenoxyds, da es bisher trotz mannigfacher Versuche nicht

Digitized by Google

gelungen ist, dasselbe in ein wahres β-Pinakolin umzuwandeln.[1])

Die Bildung eines Äthylenoxyds aus dem as-Diphenylpentamethylenglykol steht in gewissem Gegensatz zu einer bereits vor längerer Zeit von P. J. Tarbouriech[2]) ausgeführten Untersuchung über den Verlauf der Wasserabspaltung beim *as-Dimethylpentamethylenglykol*. Nach Tarbouriech entsteht hierbei unter Erhaltung des sechsgliedrigen Ringes und Wanderung einer Methylgruppe das *1,1-Methylacetylcyclohexan*:



Da sich dieses Resultat im Widerspruch mit den von mir in der Cyclopentanreihe ausgeführten Untersuchungen und vor allen Dingen mit einer weiter unten zu besprechenden Gesetzmäßigkeit über den Verlauf der Umlagerung der unsymmetrischen Pinakone befindet, habe ich mich veranlaßt gesehen, das Verhalten des as-Dimethylpentamethylenglykols bei der Pinakolinumlagerung nochmals zu untersuchen. In der Tat war es ein leichtes, nachzuweisen, daß das 1,1-Methylacetylcyclohexan nicht das alleinige Produkt der Umlagerung des as-Dimethylpentamethylenglykols darstellt. Vielmehr bildet sich daneben zu etwa einem Drittel unter Erweiterung des sechsgliedrigen Ringes zum siebengliedrigen das erwartete *2,2-Dimethylcycloheptanon*[3]):

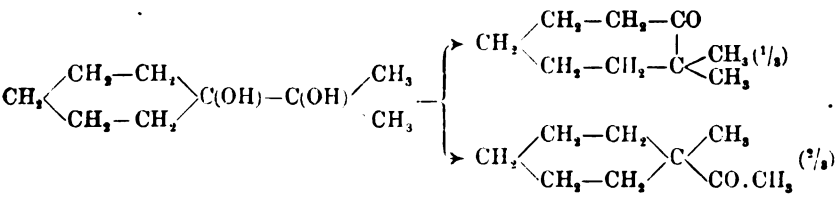
---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit ist es mir in Gemeinschaft mit Hrn. Fritz Kremers gelungen, das as-Diphenylpentamethylenoxyd durch Destillation über Chlorzink in das *1,1-Phenylbenzoylcyclohexan* umzulagern, dessen Konstitution durch die glatt erfolgende Spaltung in Phenylcyclohexan und Benzoesäure beim Schmelzen mit Ätzkali bewiesen wurde. Auf die theoretische Bedeutung dieser Reaktion wird in einer späteren Abhandlung einzugehen sein.

[2]) Compt. rend. **149**, 605, 863 (1909); **150**, 1606 (1910).

[3]) Anmerkung bei der Korrektur. Aus dem soeben in meine Hände gelangten Heft 8 des chemischen Zentralblatts ersehe

Digitized by Google



Wir begegnen also auch hier, ebenso wie beim as-Diäthyltetramethylenglykol der Erscheinung, daß unter bestimmten Bedingungen bei der Umlagerung unsymmetrischer Pinakone ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Pinakoline entstehen kann. Dieses Ergebnis ist, wie weiter unten gezeigt werden soll, für das Verständnis der Pinakolinumlagerung von besonderer Bedeutung.

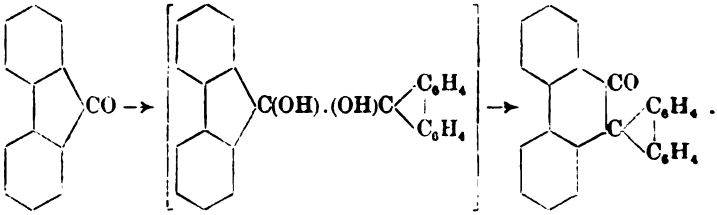
Sind danach, wie wir gesehen haben, die Resultate der Pinakolinumlagerung bei den vom Cyclopentan und Cyclohexan abgeleiteten cyclischen Pinakonen bereits mannigfacher Art, so liefert die Übertragung dieser Reaktion auf andere Verbindungen mit fünfgliedrigem Kohlenstoffring zum Teil noch auffallendere, einander scheinbar widersprechende Resultate. Als ein für die vorliegenden Versuche besonders geeigneter Cyclopentanabkömmling erschien das *Fluoren*, zumal in dieser Reihe bereits ein Fall einer Ringerweiterung bei der Pinakolinumlagerung beobachtet worden ist. Klinger und Lonnes[1]) erhielten durch Reduktion des Fluorenons mit Zinkstaub und Acetylchlorid an Stelle des zu erwartenden Pinakons ein Pinakolin, das seinen Umwandlungsreaktionen gemäß als 9,9-Diphenylenphenanthron aufzufassen ist, dessen Bildung folgendermaßen formuliert werden muß:

---

ich, daß Hr. Tarbouriech bei einer erneuten Untersuchung [Compt. rend. **156**, 75 (1913)] ebenfalls das 2,2-Dimethylcycloheptanon unter den Dehydratationsprodukten des as-Dimethylpentamethylenglykols aufgefunden hat.

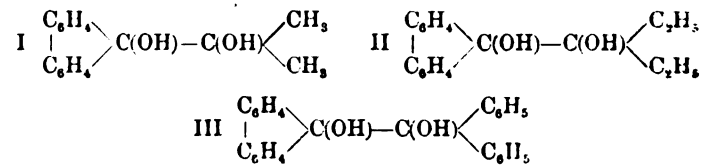
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2154 (1896).

Digitized by Google



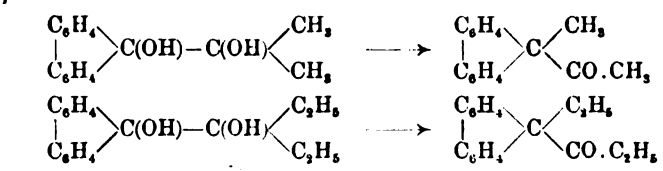
Das gleiche Pinakolin wurde durch Oxydation des Dibiphenylenäthylens mit Chromsäure, sowie aus dem Dibiphenylenäthylendibromid beim Kochen mit Wasser[1]) erhalten. Das bei diesen Reaktionen als Zwischenprodukt anzunehmende Pinakon, das Dibiphenylenäthylenglykol selbst konnte in diesen Fällen nicht isoliert werden.

Durch Umsetzung von Diphenylenglykolsäureester (Oxyfluorencarbonsäureester) mit Methyl-, Äthyl- und Phenyl-magnesiumbromid lassen sich die drei Pinakone: das *as-Dimethyldiphenylenglykol* (I), *as-Diäthyldiphenylenglykol* (II) und *as-Diphenyldiphenylenglykol* (III)



leicht gewinnen.

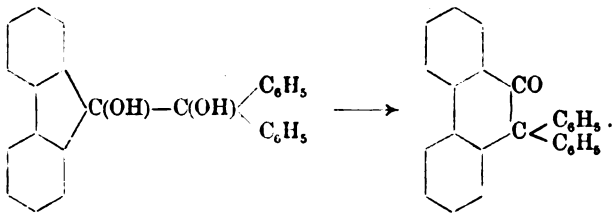
Die sehr glatt verlaufende Umwandlung in die entsprechenden Pinakoline führte beim as-Dimethyl- und Diäthyldiphenylenglykol unter Erhaltung des fünfgliedrigen Ringes und Wanderung einer Alkylgruppe ausschließlich zum *9,9-Methylacetyl-* bzw. *9,9-Äthylpropionylfluoren*:



[1]) Graebe und Stindt, diese Annalen **291**, 5 (1896); vgl. auch Kliegl, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2493 (1910).

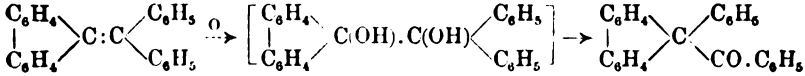
Digitized by Google

Dagegen entsteht bei der Umlagerung des as-Diphenyldiphenylenglykols unter Erweiterung des fünfgliedrigen Ringes zum sechsgliedrigen, d. h. unter Umwandlung des Fluorenringes in den Phenanthrenring, das *9,9-Diphenylphenanthron*:



Das isomere 9,9-Phenylbenzoylfluoren, dessen Entstehung bei der Umlagerung ebenfalls erwartet werden durfte, konnte trotz vieler Bemühungen bisher nicht aufgefunden werden.

Es ist dies um so mehr überraschend, als Klinger und Lonnes[1]) bei der Oxydation des Diphenyldiphenylenäthylens mit Chromsäure 9,9-Phenylbenzoylfluoren erhalten haben, eine Reaktion, die bisher[2]) unter Annahme der intermediären Bildung des as-Diphenyldiphenylenglykols folgendermaßen formuliert wurde:



Die aufgefundene Umwandlung des as-Diphenyldiphenylenglykols in das 9,9-Diphenylphenanthron schließt diese Erklärung aus. Man wird vielmehr annehmen müssen, daß bei der Oxydation des Diphenyldiphenylenäthylens zunächst das as-Diphenyldiphenylenäthylenoxyd entsteht, das analog wie das α-Benzpinakolin[3]) unter

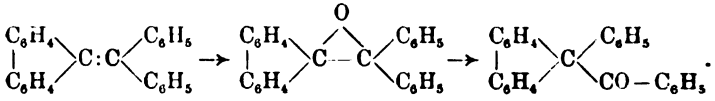
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2152 (1896).

[2]) Werner und Grob, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2889 (1904); Montagne, Rec. **26**, 254 (1907).

[3]) Thoerner u. Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 68 (1878).

Digitized by Google

dem Einfluß der Säure in 9,9-Phenylbenzoylfluoren umgelagert wird:[1])



Diese Annahme wird durch eine Beobachtung von Behr[2]) gestützt, der bei der vorsichtigen Oxydation des Tetraphenyläthylens mit Chromsäure das Tetraphenyläthylenoxyd oder α-Benzpinakolin erhalten hat.

Ist die Annahme des Diphenyldiphenylenäthylenoxyds als Zwischenprodukt bei der Umwandlung des Diphenyldiphenylenäthylens in das Phenylbenzoylfluoren richtig, so ergibt sich daraus, daß in diesem Fall die Umlagerung des Pinakons zu einem anderen Produkt führt, als diejenige des entsprechenden Äthylenoxyds, daß also *die Äthylenoxyde nicht als Zwischenprodukte bei der Pinakolinumlagerung auftreten können.* Auf diese für das Verständnis der Pinakolinumlagerung wichtige Schlußfolgerung wird weiter unten noch näher einzugehen sein.

II. Acyclische Pinakone.

Um einen tieferen Einblick in den scheinbar regellosen Verlauf der bei den cyclischen Pinakonen beobachteten Umlagerungen zu gewinnen, um vor allem zu erfahren, ob dieser Verlauf durch Ringspannungsverhältnisse bedingt wird, habe ich eine Anzahl von unsymmetrischen, acyclischen Pinakonen, die in ihrem Bau den oben beschriebenen cyclischen Pinakonen möglichst gleichen, in bezug auf ihr Verhalten bei der Pinakolinumlagerung untersucht.

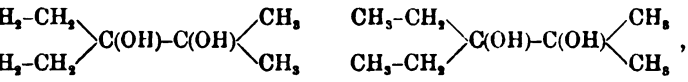
---

[1]) Auch die bei der Oxydation halogenierter Äthylene beobachteten Atomumlagerungen dürften unter Zwischenbildung von Äthylenoxyden verlaufen; vgl. H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 143 (1913).

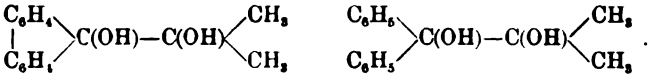
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 277 (1872).

Digitized by Google

Dem as-Dimethyltetramethylenglykol entspricht das as-Dimethyldiäthylglykol,

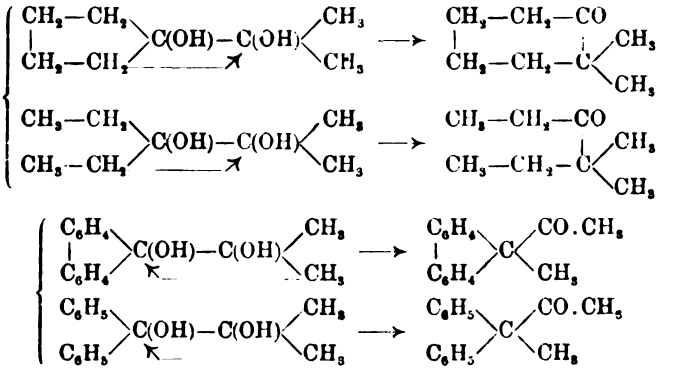


dem as-Dimethyldiphenylenglykol das as-Dimethyldiphenylglykol



Beide Pinakone lassen sich ohne Schwierigkeiten aus α-Oxyisobuttersäureester mit Äthyl- bzw. Phenylmagnesiumbromid gewinnen.[1])

Bei der Pinakolinumlagerung zeigen nun diese acyclischen Pinakone ein den entsprechenden cyclischen Pinakonen durchaus analoges Verhalten. Das *as-Dimethyldiäthylglykol* liefert unter Wanderung einer Äthylgruppe das *Äthyltertiäramylketon*, das *as-Dimethyldiphenylglykol* unter Wanderung einer Methylgruppe das *1,1,1-Diphenylmethylaceton*. Die vollkommene Analogie dieser Umlagerungen mit denjenigen der entsprechenden cyclischen Pinakone erhellt am besten aus folgender Gegenüberstellung:



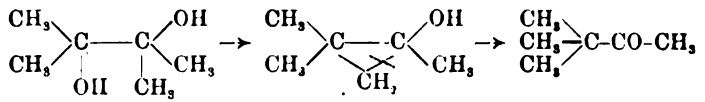
[1]) Das as-Dimethyldiäthylglykol ist vor kurzem auch von W. Parry [Journ. chem. Soc. **99**, 1170 (1911)], das as-Dimethyldiphenylglykol von R. Erdmann (Inaug.-Diss., Rostock 1910) beschrieben worden. Vgl. auch im speziellen Teil.

Digitized by Google

Diese Resultate lassen deutlich erkennen, *daß das Verhalten der cyclischen Pinakone bei der Pinakolinumlagerung lediglich einen Spezialfall einer allgemeinen, auch bei den acyclischen Pinakonen herrschenden Gesetzmäßigkeit darstellt.* Es wird also unsere Aufgabe sein, diese Gesetzmäßigkeit, die mit der Frage nach dem Mechanismus der Pinakolinumlagerung aufs engste verknüpft sein muß, auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials genauer zu untersuchen. Zu diesem Zwecke erscheint es notwendig, die verschiedenen für die Pinakolinumlagerung gegebenen Erklärungsversuche kennen zu lernen, und auf ihre Übereinstimmung mit den Tatsachen hin zu prüfen.

III. Zur Theorie der Pinakolinumlagerung.

Die älteste Anschauung über den Mechanismus der mit der Wasserabspaltung aus den Pinakonen einherlaufenden Radikalwanderung rührt von E. Erlenmeyer sen.[1]) her. Nach seiner Ansicht treten bei der Umlagerung intermediär unbeständige Trimethylenderivate auf, die unter dem Einfluß der Säure sofort an anderer Stelle aufgespalten werden:



Wie jedoch zuerst von Montagne[2]), später auch von Acree[3]) gezeigt wurde, führt die Erlenmeyersche Hypothese bei ihrer Übertragung auf die aromatischen Pinakone zu Schlußfolgerungen, die mit den beobachteten Tatsachen nicht übereinstimmen.[4])

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 322 Anm. (1881). Vgl. auch Couturier, Ann. chim. phys. [6] **26**, 438 (1897). Nef, diese Annalen **318**, 37 (1901). Zelinsky und Zelikow, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3251 (1901). Lindner, Wiener Monatsh. **32**, 403 (1911).

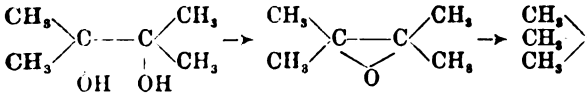
[2]) Rec. **21**, 30 (1902); **24**, 105 (1905); **25**, 379, 411 (1906).

[3]) Am. chem. Journ. **33**, 180 (1905).

[4]) Der von Montagne und Acree geführte Nachweis, daß in den aromatischen Pinakonen die wandernde Phenylgruppe vor und

Digitized by Google

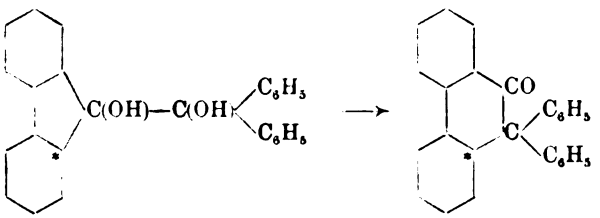
Weit einleuchtender, weil durch eine Reihe bekannter Tatsachen gestützt, ist die zuerst von Breuer und Zincke[1]) vorgeschlagene Interpretation des Reaktionsverlaufes, der sich in der Folge zahlreiche andere Chemiker[2]) angeschlossen haben. Nach ihrer Ansicht entstehen aus den Pinakonen zunächst unter Wasserabspaltung Äthylenoxyde, die sich unter dem katalytischen Einfluss der Säure in die isomeren Ketone umlagern:



In der Tat hat man in vereinzelten Fällen, so beim Benzpinakon[3]) und sym-Diphenylditolylglykol[4]) unter besonderen Bedingungen die Bildung von derartigen Äthylenoxyden[5]), sogenannten α-Pinakolinen, beobachtet, die beim

---

nach der Umlagerung mit dem gleichen Kohlenstoffatom an das Molekül gebunden ist, wird durch die oben besprochene Umlagerung des as-Diphenyldiphenylenglykols in 9,9-Diphenylphenanthron aufs neue bestätigt, wie durch folgendes Formelschema ohne weiteres verständlich wird:



Die Zwischenbildung von Tri- oder Tetramethylenderivaten erscheint in diesem Fall vollkommen ausgeschlossen.

[1]) Diese Annalen **198**, 148 (1879).

[2]) Krassuski, Zentralbl. **1902**, II, 1095. Nef, diese Annalen **335**, 244 (1904). Erlenmeyer jun., ebenda **316**, 84 (1901).

[3]) Thoerner und Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 68 (1878). Klinger und Lonnes, ebenda **29**, 2158 (1896).

[4]) Thoerner u. Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1477 (1877).

[5]) Eine Reihe weiterer, als Äthylenoxyde aufgefaßter Pinakoline [vgl. Zincke und Tropp, diese Annalen **362**, 245 (1908)] sind, wie im speziellen Teile bewiesen wird, als wahre β-Pinakoline, d. h. als Ketone, zu formulieren.

Digitized by Google

Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, d. h. unter den bei der Pinakolinumlagerung eingehaltenen Reaktionsbedingungen in Ketone, sogenannte β-Pinakoline, übergehen, die gleichen Produkte, die auch aus den entsprechenden Pinakonen direkt erhalten werden können.

Es ist jedoch demgegenüber bereits von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen worden, daß das allgemeine Verhalten der Äthylenoxyde mit dieser Erklärung im Widerspruch steht. Dieselben werden zum Teil weit schwieriger als die zugehörigen Glykole in die isomeren Aldehyde bzw. Ketone umgelagert, zum Teil gehen sie unter den üblichen Bedingungen der Pinakolinumlagerung mehr oder weniger leicht unter Wasseraufnahme in die entsprechenden Glykole über. So verwandelt sich das von Eltekow[1]) dargestellte Tetramethyläthylenoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenbringen mit Wasser unter lebhafter Wärmeentwicklung in das Pinakon. Danach erscheint die Annahme von Äthylenoxyden als Zwischenprodukte bei der Pinakolinumlagerung bereits wenig wahrscheinlich.

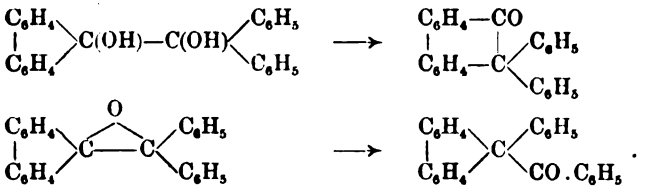
Ganz besonders spricht jedoch gegen diese Interpretation, wie bereits weiter oben hervorgehoben wurde, die von mir bei der Umlagerung des as-Diphenyldiphenylenglykols gemachte Beobachtung, daß die Umlagerung des Pinakons nicht unter allen Umständen zu dem gleichen Produkt führt, wie diejenige des entsprechenden Äthylenoxyds.[2]) Die Umlagerung des as-Diphenyldiphenylenglykols liefert unter Ringerweiterung, d. h. unter Wanderung der Phenylengruppe, das 9,9-Diphenylphen-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 400 (1882).

[2]) Aus dieser Tatsache folgt selbstverständlich auch, daß die Umlagerung der Äthylenoxyde in die isomeren Aldehyde bzw. Ketone nicht unter Zwischenbildung der zugehörigen Glykole verlaufen kann, wie dies von verschiedenen Seiten angenommen worden ist; vgl. z. B. A. Klages, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1970 (1905). Dieselbe ist vielmehr, ebenso wie die Pinakolinumlagerung, als wahre intramolekulare Atomumlagerung zu betrachten.

Digitized by Google

anthron, die Oxydation des Diphenyldiphenylenäthylens mit Chromsäure, bei der nach Analogiereaktionen die intermediäre Bildung des as-Diphenyldiphenylenäthylenoxyds anzunehmen ist, dagegen unter Wanderung der Phenylgruppe und Erhaltung des Fluorenringes das 9,9-Phenylbenzoylfluoren:



Es können demnach die Äthylenoxyde nicht die Zwischenprodukte bei der Pinakolinumlagerung sein.

Zu dem gleichen Resultat gelangte Tiffeneau[1]) auf Grund seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Umwandlung der α-Glykole, Halogenhydrine und Äthylenoxyde in Aldehyde und Ketone, Reaktionen, die ein vollkommenes Seitenstück zur Pinakolinumlagerung darstellen.

Auf ganz anderem Wege ist endlich auch von Montagne[2]) die Unmöglichkeit der Zwischenbildung von Äthylenoxyden bei der Pinakolinumlagerung bewiesen worden. Aus den auf seine Veranlassung von Meerburg[3]) ausgeführten Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeiten des Tetrachlorbenzpinakons und Tetrachlor-α-benzpinakolins in das Tetrachlor-β-benzpinakolin ergibt sich, daß beide Reaktionen monomolekular sind, und daß die Umwandlung des Pinakons in das β-Pinakolin schneller verläuft, als diejenige des α-Pinakolins, daß mithin die Umlagerung des Pinakons in das β-Pinakolin nicht über die Zwischenstufe des α-Pinakolins erfolgen kann.

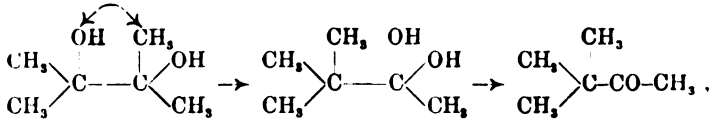
Man gelangt also zu dem Resultat, *daß bei der Pinakolinumlagerung normale, charakterisierbare Zwischenprodukte*

[1]) Ann. chim. phys. [8] **10**, 346, 375 (1905).
[2]) Rec. **28**, 272 (1909).
[3]) Rec. **24**, 131 (1905); **28**, 267, 270 (1909).

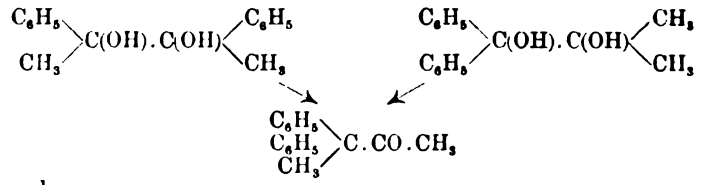
Digitized by Google

nicht entstehen, sondern daß hier unter Wasseraustritt eine wirkliche intramolekulare Atomumlagerung stattfindet.[1])

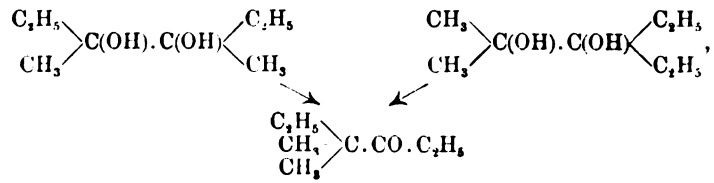
Es entsteht nun die Frage, ob die Wasserabspaltung vor oder nach der Umlagerung erfolgt. Für die letztere Annahme, d. h. für einen einfachen Platzwechsel zwischen Alkyl und Hydroxyl und darauffolgenden Wasseraustritt:



sind eine Reihe von Chemikern[2]) eingetreten. Abgesehen davon, daß eine derartige Reaktion vollkommen analogielos dasteht, vermag sie die *Notwendigkeit* einer molekularen Umlagerung nicht zu erklären. Da ferner aus dem sym- und as-Dimethyldiphenylglykol[3]), sowie aus dem sym- und as-Dimethyldiäthylglykol[4]) die gleichen Pinakoline entstehen:



und



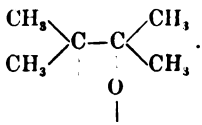
müßte man annehmen, daß regellos und ohne ersichtlichen Grund bald die eine, bald die andere Gruppe mit dem Hydroxyl ihren Platz wechselt.

[1]) Vgl. Montagne, Rec. 24, 111 (1905).
[2]) Lieben, Wiener Monatsh. 23, 60 (1902).
[3]) Thoerner u. Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1988 (1878).
[4]) Lawrinowitsch, diese Annalen 185, 124 (1877).

Digitized by Google

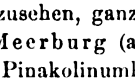
Es folgt daraus, daß die Umlagerung erst *nach* der Wasserabspaltung erfolgen kann.

Versucht man sich den Zustand des Pinakonmoleküls unmittelbar nach der Wasserabspaltung vorzustellen, so gelangt man zu folgendem, zuerst von Tiffeneau[1]) vorgeschlagenen Formelbild:



Ein derartiges Zwischenprodukt, wenn man es überhaupt als solches bezeichnen will, ist selbstverständlich nicht beständig, es wird vielmehr das Bestreben haben, seine freien Valenzen in irgend einer Weise auszugleichen. Es kann dies in zweifacher Weise geschehen. Die freie Sauerstoffvalenz sättigt sich entweder mit der freien Valenz des benachbarten Kohlenstoffatoms ab unter Bildung von Äthylenoxyden[2]), oder sie bindet sich an das gleiche Kohlenstoffatom, an dem der Sauerstoff bereits

[1]) Compt. rend. **143**, 687 (1906); Ann. chim. phys. [8] **10**, 330 373 (1907); Revue générale des Sciences pures et appliquées **18**, 589 (1907). Neuerdings [Ann. chim. phys. [8] **16**, 243 (1909); Bull. Soc. chim. [4] **1**, 1226 (1907)] hat Tiffeneau diese Art der Erklärung wieder verlassen und nimmt, wohl vor allen Dingen beeinflußt durch die Arbeiten von Faworsky (Zentralbl. **1907**, I, 15), als Zwischenprodukte der Pinakolinumlagerung die Bildung von Di-

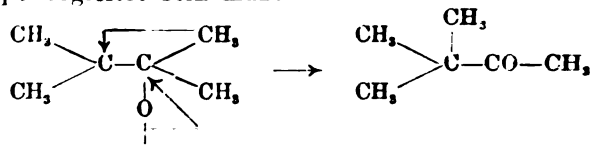
äthylenoxyden:  an. Ich vermag den Vorteil dieser neuen

Interpretation nicht einzusehen, ganz abgesehen davon, daß sie der von Montagne und Meerburg (a. a. O.) festgestellten Tatsache widerspricht, daß die Pinakolinumlagerung eine Reaktion erster Ordnung ist.

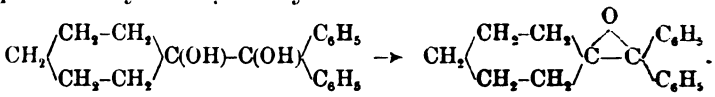
[2]) Es können natürlich auch zwei Moleküle zusammentreten zu Diäthylenoxyden, die der geringeren Ringspannung wegen im allgemeinen beständiger sein werden, als die einfachen Äthylenoxyde. Vgl. diese Annalen **160**, 186 (1871); **216**, 300 (1892); Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2298 (1906).

Digitized by Google

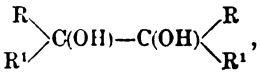
haftet, was notwendig von einer Wanderung einer Alkylgruppe begleitet sein muß:



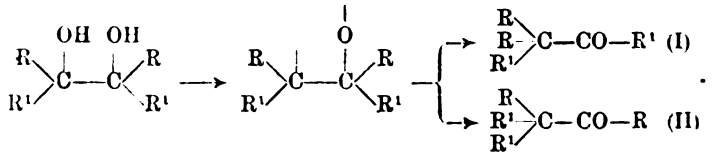
Die erste Reaktion, d. h. die Bildung von Äthylenoxyden wird nur dann eintreten können, wenn dieselben einerseits unter den herrschenden Bedingungen beständig sind, andererseits ihre Bildungsgeschwindigkeit größer ist, als diejenige der entsprechenden β-Pinakoline. Wie bereits oben hervorgehoben wurde, ist dies nur ausnahmsweise der Fall. Ein derartiges Beispiel ist die bei der Wasserabspaltung aus dem as-Diphenylpentamethylenglykol beobachtete Bildung des as-Diphenylpentamethylenäthylenoxyds:



Bei den *symmetrischen* Pinakonen vom allgemeinen Typus



in denen die Funktionen der beiden Hydroxyle durchaus gleichartige sind, ist die Art des Wasseraustritts für den Verlauf der Umlagerung vollkommen gleichgültig. Derselbe hängt vielmehr lediglich davon ab, welches der beiden Radikale R oder R^1 an der Wanderung beteiligt ist; je nachdem gelangt man zu dem Pinakolin I oder II:



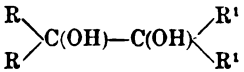
In bezug auf die Wanderungsleichtigkeit[1]) der ver-

[1]) Vielleicht ist der Verlauf der Umlagerung auch durch die verschiedene Stabilität der beiden theoretisch möglichen Pinakoline bedingt.

Digitized by Google

schiedenen Radikale liegen bereits eine Reihe von Erfahrungen vor. So wandert die Methylgruppe im allgemeinen leichter als ihre Homologen [1]), die aliphatischen Radikale schwerer als die aromatischen [2]), und unter den letzteren übertreffen die substituierten (Tolyl, Chlorphenyl, Bromphenyl) in bezug auf die Wanderungsleichtigkeit die nicht substituierte Phenylgruppe. [3]) Bei annähernder Gleichheit der Radikale erhält man ein Gemisch der beiden möglichen isomeren Pinakoline. [4])

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den in der vorliegenden Arbeit ausschließlich untersuchten *unsymmetrischen* Pinakonen vom allgemeinen Typus



In diesem Falle sind die beiden Hydroxylgruppen *nicht* gleichwertig und für den Verlauf der Wasserabspaltung sind a priori zwei Möglichkeiten gegeben, die zu zwei isomeren Pinakolinen führen müssen:

---

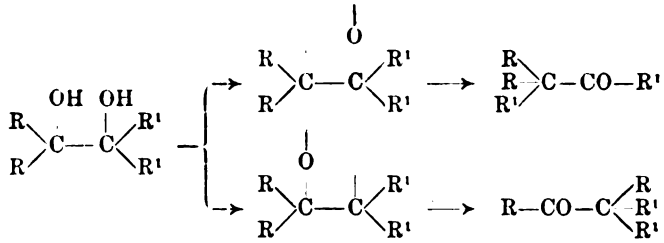
[1]) Lawrinowitsch, diese Annalen **185**, 124 (1877). Herschmann, Wiener Monatsh. **14**, 233 (1893). Braun u. Kittel, ebenda **27**, 803 (1906). Szymanski, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1532 (1886). Die von Lieben [Wiener Monatsh. **26**, 35 (1905)] auf Grund der von ihm und seinen Schülern ausgeführten Untersuchungeu aufgestellte Regel, daß die Homologen der Methylgruppe überhaupt nicht zur Wanderung befähigt seien, ist durch die in der vorliegenden Arbeit mehrfach beobachtete Wanderungsfähigkeit der Äthylgruppe als unrichtig erwiesen worden.

[2]) Thoerner u. Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1988 (1878).

[3]) Thoerner, diese Annalen **189**, 126 (1877). Montagne, Rec. **26**, 253, 273 (1907); **29**, 150 (1910). Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 477, 505 (1887).

[4]) Auch der Verlauf der Umwandlung der α-Pinakoline in die β-Pinakoline hängt lediglich von der Wanderungsleichtigkeit der beteiligten Radikale ab. Auch hier entstehen bei annähernder Gleichheit der Radikale zwei isomere Pinakoline, und zwar muß das Verhältnis der Isomeren das gleiche bleiben, gleichgültig ob man vom Pinakon oder dem ihm entsprechenden α-Pinakolin ausgeht. Diese Schlußfolgerung wird durch die Untersuchungen von Montagne [Rec. **29**, 136 (1910)] vollkommen bestätigt.

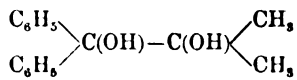
Digitized by Google



Hier ist also der Verlauf der Pinakolinumlagerung nicht durch die mehr oder minder große Wanderungsfähigkeit der Radikale bedingt, sondern lediglich dadurch, welches der beiden Hydroxyle abgespalten wird bzw. welches von ihnen lockerer gebunden ist.[1]) Die Haftfestigkeit der Hydroxylgruppe ist wiederum in hohem Grade abhängig von der Natur der mit demselben Kohlenstoffatom verbundenen Radikale bzw. deren mehr oder minder großen Affinitätsbeanspruchung[2]), wie aus einem Vergleich der verschiedenen Beweglichkeit der Hydroxylgruppe im Trimethyl- und Triphenylcarbinol ohne weiteres hervorgeht.

Betrachten wir von diesem Gesichtspunkte aus den Verlauf der Pinakolinumlagerung bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Pinakonen.

Beim as-Dimethyldiphenylglykol,



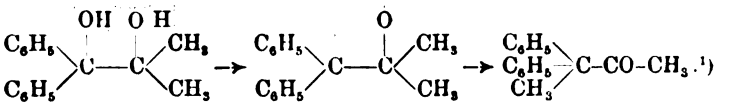
kann über den verschiedenen Grad der Beweglichkeit der beiden Hydroxylgruppen kein Zweifel sein. Das Hydroxyl der Diphenylcarbinolgruppe wird das labilere sein und daher im Verlauf der Reaktion als solches abgespalten werden:

---

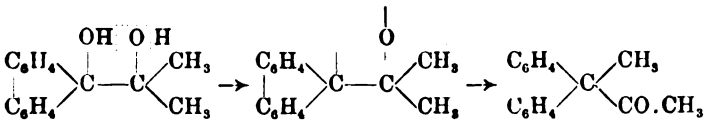
[1]) Tiffeneau, Ann. chim. phys. [8] **10**, 325 (1907); vgl. auch die bereits zitierte Dissertation von R. Erdmann (Rostock 1910), in der auf Grund der bei der Pinakolinumlagerung des as-Dimethyldiphenylglykols erhaltenen Resultate ähnliche Anschauungen entwickelt werden.

[2]) Vgl. A. Werner, Über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1278 (1906).

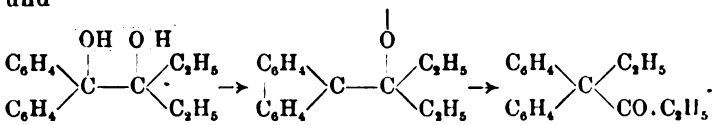
Digitized by Google



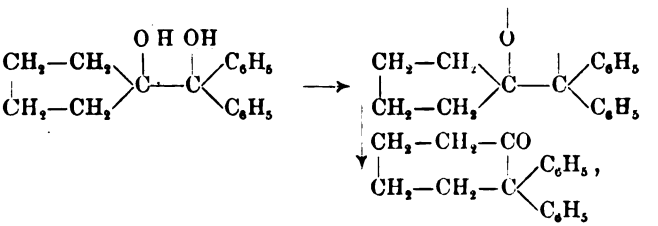
Dem as-Dimethyldiphenylglykol schließen sich in ihrem Bau und demgemäß auch in ihrem Verhalten bei der Umlagerung das as-Dimethyldiphenylenglykol und das as-Diäthyldiphenylenglykol vollkommen an:



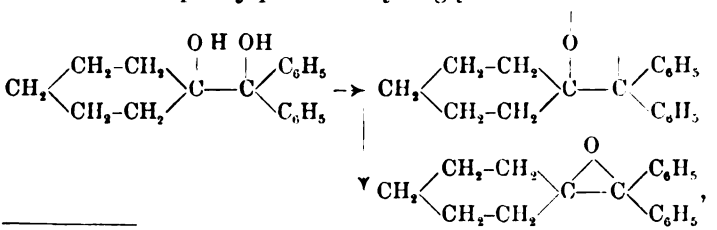
und



Ebenso findet die Bildung des 2,2-Diphenylcyclohexanons aus dem as-Diphenyltetramethylenglykol:



sowie diejenige des Diphenylpentamethylenäthylenoxyds aus dem as-Diphenylpentamethylenglykol:

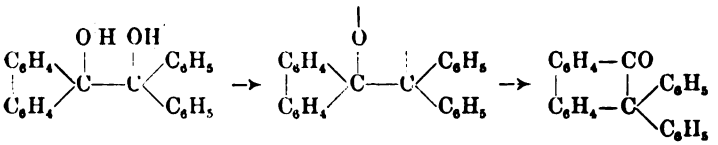


[1]) In Übereinstimmung mit dem Ergebnis dieser Umlagerung liefert das sym-Phenylmethylglykol bei der Wasserabspaltung Phenylaceton: $C_6H_5CH(OH).CH(OH)CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2COCH_3$, und nicht Propiophenon [Tiffeneau, Compt. rend. **142**, 1538 (1906); Ann. chim. phys. [8] **10**, 345 (1907)].

Digitized by Google

ihre einfache Erklärung. Im letzteren Falle wirkt die Ringspannung der Bildung des 2,2-Diphenylcycloheptanons entgegen, so daß die Reaktion den zweiten ebenfalls möglichen Weg einschlägt.

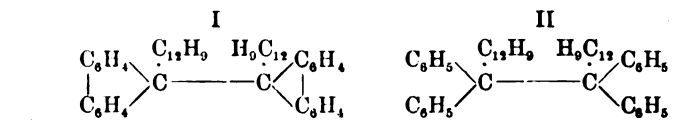
Nicht ohne weiteres vorauszusehen ist dagegen der verschiedene Grad der Haftfestigkeit der Hydroxylgruppen und demgemäß der Verlauf der Pinakolinumlagerung beim as-Diphenyldiphenylenglykol. Aus der Bildung des 9,9-Diphenylphenanthrons bei dieser Umlagerung muß, wie aus folgendem Schema hervorgeht,



gefolgert werden, daß das den Phenylgruppen benachbarte Hydroxyl das labilere ist, d. h. daß die Affinitätsbeanspruchung der Phenylgruppe größer ist als diejenige der Phenylengruppe.

Diese Schlußfolgerung steht mit einigen bereits bekannten Tatsachen in bestem Einklang.

So fand W. Schlenk[1]) im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Triarylmethyle, daß das Dibiphenylendibiphenyläthan (I) auch in Lösungen völlig undissoziiert



ist, während das analog gebaute Tetraphenyldibiphenyläthan (II) weitgehend in das monomolekulare Diphenylmonobiphenylmethyl gespalten ist. Dieses verschiedene Verhalten darf wohl mit der größeren Affinitätsbeanspruchung der Phenylgruppe gegenüber der Phenylengruppe in Verbindung gebracht werden. In Übereinstimmung hiermit steht ferner die neuerdings von

[1]) Diese Annalen 372, 21 (1910); Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1753 (1910).

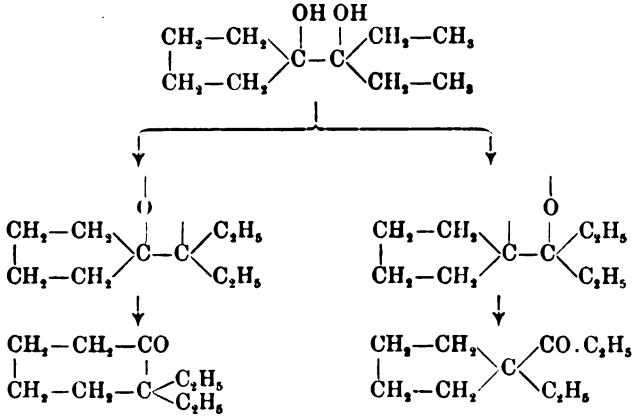
Digitized by Google

H. Klinger[1]) mitgeteilte Beobachtung, daß das Halogenatom in der Diphenylchlor- und Diphenylbromessigsäure weit lockerer gebunden ist, als in den entsprechenden halogenierten Diphenylenessigsäuren.

Es ergibt sich aus diesen Beispielen, *daß es durch das Studium des Verlaufs der Pinakolinumlagerung bei unsymmetrischen Pinakonen möglich ist, die Radikale in bezug auf ihre verschieden große Affinitätsbeanspruchung miteinander zu vergleichen.*

Ist in dem Pinakon die Affinitätsbeanspruchung der beiden Radikale nahezu gleich, oder mit anderen Worten, sind die beiden Hydroxyle annähernd gleich fest gebunden, so muß man das Auftreten von *zwei isomeren* Pinakolinen erwarten.

Ein derartiger, anscheinend nur selten vorkommender Fall liegt in dem as-Diäthyltetramethylenglykol vor, das bei der Wasserabspaltung ein Gemisch der beiden möglichen Pinakoline liefert:



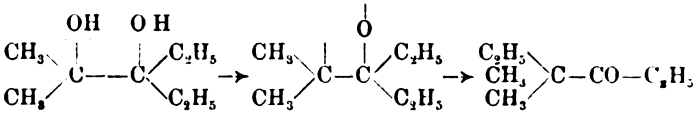
Aus der Symmetrie des Moleküls kann ohne weiteres auf die annähernd gleiche Haftfestigkeit der beiden Hydroxylgruppen geschlossen werden.

Über den Einfluß der verschiedenen aliphatischen Radikale auf die Beweglichkeit der Hydroxylgruppe ist

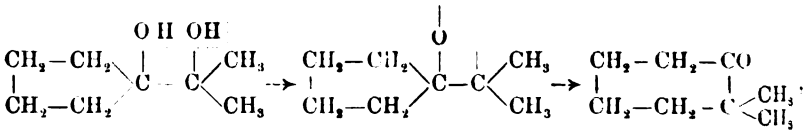
[1]) Diese Annalen **390**, 371 (1912).

Digitized by Google

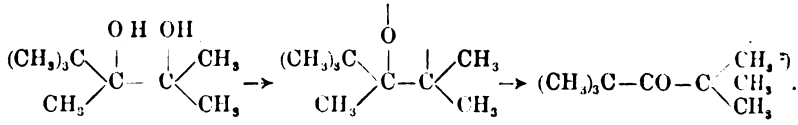
bisher nichts bekannt. Aus der Umlagerung des as-Dimethyldiäthylglykols in das Äthyl-tertiäramylketon:



scheint hervorzugehen, daß die der längeren Kette benachbarte Hydroxylgruppe die stabilere ist. Im Einklang mit dieser Regel steht die Bildung des 2,2-Dimethylcyclohexanons aus dem as-Dimethyltetramethylenglykol:



ferner die vor kurzem von A. Richard[1]) untersuchte Umlagerung des Trimethyl-tertiärbutyl-glykols in das Hexamethylaceton:



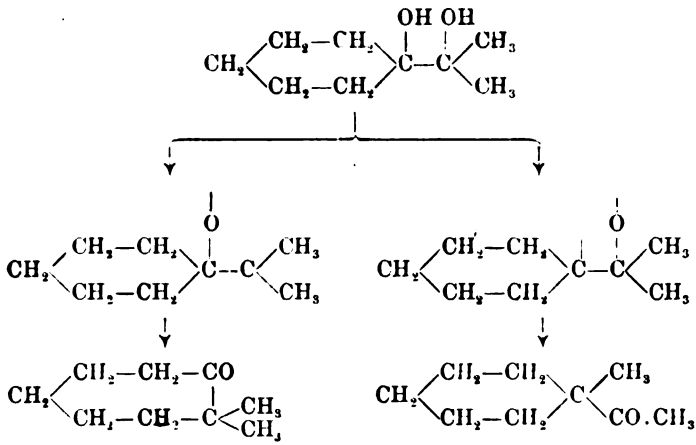
Dagegen schließt sich der Verlauf der Pinakolinumlagerung beim as-Dimethylpentamethylenglykol dieser Regel nicht vollkommen an. Dieselbe führt, wie bereits erwähnt, zu einem Gemisch von 1,1-Methylacetylcyclohexan und 2,2-Dimethylcycloheptanon, obgleich man nach obiger Regel ausschließlich das letztere hätte erwarten sollen. Wie sich aus folgendem Umlagerungsschema

---

[1]) Ann. chim. phys. [8] **21**, 391 (1910).

[2]) Die von mir untersuchte Umlagerung des *Trimethyläthylglykols* in das *Methyltertiärbutylketon* (vgl. den speziellen Teil) gestattet keine eindeutige Interpretation und soll daher an dieser Stelle nicht weiter berücksichtigt werden.

Digitized by Google



ergibt, muß man annehmen, daß die Haftfestigkeit der beiden Hydroxylgruppen in diesem Glykol annähernd gleich groß ist.

Erst durch weitere, bereits im Gange befindliche Untersuchungen über den Verlauf der Pinakolinumlagerung bei verschiedenartigen, unsymmetrischen Pinakonen wird es möglich sein, eine bestimmte Gesetzmäßigkeit über den Einfluß der aliphatischen Radikale auf die Beweglichkeit der Hydroxylgruppen aufzustellen, und damit gleichzeitig einen Einblick in die verschiedene Affinitätsbeanspruchung dieser Radikale zu gewinnen.[1])

---

[1]) Ich möchte schon jetzt darauf hinweisen, daß eine konsequente Durchführung der Wernerschen Anschauungen über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen (a. a. O.) dahin führt, bei den normalen Alkylgruppen eine periodisch wechselnde Affinitätsbeanspruchung anzunehmen, in dem Sinne, daß den Alkylen mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen eine größere Affinitätsbeanspruchung zuzuschreiben ist, als denjenigen mit gerader Kohlenstoffatomzahl. Hierdurch würde das verschiedene Verhalten des as-Dimethyl*tetra*methylen- und Dimethyl*penta*methylenglykols bei der Pinakolinumlagerung seine Erklärung finden. Auch die auffallende, von G. Schroeter [Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 8 (1908)] beobachtete Gesetzmäßigkeit über die verschiedene Beständigkeit der β-Phenylalkylhydracrylsäuren könnte hiermit in Zusammenhang gebracht werden.

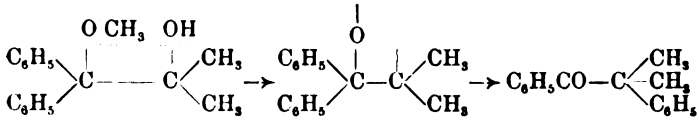
Digitized by Google

Zum Schluß sei noch ein, allerdings nicht von Erfolg begleiteter Versuch angeführt, den Verlauf der Pinakolinumlagerung nach einer bestimmten Richtung hin zu beeinflussen.

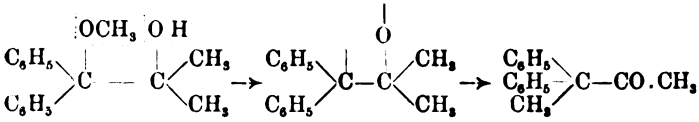
Aus den Untersuchungen von Béhal und Sommelet[1]) sowie von R. Stoermer[2]) geht hervor, daß die Monoalkyläther der primär-tertiären Glykole beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure, Oxalsäure usw. unter Abspaltung von Alkohol leicht in Aldehyde umgewandelt werden:

$$R_2C(OH)—CH_2O\,C_2H_5 \xrightarrow{-C_2H_5OH} R_2CH—CHO.$$

Der Alkoholaustritt erfolgt in allen bisher untersuchten Fällen in der Art, daß sich das Alkyl der Alkoxylgruppe mit dem nicht ätherifizierten Hydroxyl als Alkohol abspaltet. In der Annahme, daß es sich hierbei vielleicht um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit handele, erwartete ich aus dem Monomethyläther des as-Dimethyldiphenylglykols — dargestellt aus Diphenylmethoxyessigester und Methylmagnesiumjodid — durch Abspaltung von Methylalkohol gemäß folgendem Schema:



zum Dimethyldesoxybenzoin zu gelangen. Es entstand jedoch an Stelle desselben das 1,1,1-Methyldiphenylaceton, d. h. das gleiche Produkt, das man auch bei der Pinakolinumlagerung des nicht ätherifizierten Glykols erhält:



[1]) Ann. chim. phys. [8] **9**, 484 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2288 (1906); vgl. auch J. Lindner, Wiener Monatsh. **32**, 412 (1911).

Digitized by Google

Die Art der Alkoholabspaltung und damit auch der Verlauf der Umlagerung ist also auch hier lediglich von der verschiedenen Haftfestigkeit der Methoxyl- bzw. Hydroxylgruppe abhängig.

Der spezielle Teil der vorliegenden Arbeit, der in Gemeinschaft mit den Herren Fritz Kremers, Hermann Probst und Rudolf Splittegarb ausgeführt wurde, zerfällt in folgende Abschnitte:

I. *Cyclische Pinakone.*

A. Pinakone der *Cyclopentan*reihe, mitbearbeitet von H. Probst.

B. Pinakone der *Cyclohexan*reihe, mitbearbeitet von F. Kremers.

C. Pinakone der *Fluoren*reihe, mitbearbeitet von F. Kremers und R. Splittegarb.

II. *Acyclische Pinakone*, mitbearbeitet von R. Splittegarb.

An die einzelnen Pinakone ist jedesmal die Besprechung der aus ihnen durch Umlagerung entstehenden Pinakoline angeschlossen.

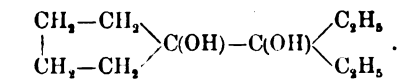
Spezieller Teil.

I. Cyclische Pinakone.

A. Pinakone der Cyclopentanreihe.

(Mitbearbeitet von *H. Probst.*)

1. *as-Diäthyltetramethylenglykol,*



Das Glykol wird durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester[1]) gewonnen. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es, ebenso wie auch bei der Darstellung der weiter unten beschriebenen Pinakone, notwendig, einen erheblichen Überschuß an Alkylmagnesiumverbindung

[1]) Diese Annalen **376**, 157 (1910).

Digitized by Google

(etwa 4—5 Moleküle) zu verwenden, da ein Teil derselben durch das alkoholische Hydroxyl des Oxysäureesters zersetzt wird.

Zu einer aus 550 g Bromäthyl, 120 g Magnesium und 1500 ccm Äther hergestellten Lösung von Äthylmagnesiumbromid (5 Mol.) läßt man unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz und kräftigem Turbinieren eine Lösung von 128 g 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester (1 Mol.) in 200 ccm Äther eintropfen. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion bleibt das Gemisch 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen und wird hierauf noch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die entstandene Magnesiumverbindung zerlegt man unter guter Kühlung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure und ätherт die wäßrige Lauge wiederholt aus. Die vereinigten ätherischen Ausschüttelungen werden zur Entfernung von etwas Jod mit wenig Natronlauge und Natriumthiosulfat durchgeschüttelt, der Äther über Kaliumcarbonat getrocknet, abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Das Diäthyltetramethylenglykol geht unter 25 mm Druck bei 136° als farbloses, dickflüssiges Öl über, das beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Ausbeute 123 g, entsprechend 72 Proz. der theoretischen Menge. Das Glykol besitzt den für die Pinakone charakteristischen, schwachen schimmelartigen Geruch. In Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in den bekannten organischen Solvenzien. Aus niedrig siedendem Petroläther erhält man es bei starker Abkühlung in Gestalt feiner Nadeln vom Schmelzp. 39,5°.

0,2370 g gaben 0,6039 CO_2 und 0,2499 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$	Gef.
C	69,77	69,5
H	11,63	11,8

Umlagerung des as-Diäthyltetramethylenglykols.

Von den verschiedenen zur Überführung der Pinakone in die Pinakoline vorgeschlagenen Methoden: Er-

Digitized by Google

wärmen mit verdünnter Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Weinsäure[1]), Eintragen in kalte konz. Schwefelsäure[2]), liefert nach unseren Erfahrungen die letztgenannte die besten Ausbeuten an Pinakolin.[3]) Beim Arbeiten mit verdünnten Säuren bilden sich in überwiegender Menge durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, eine Reaktion, die unter bestimmten Bedingungen sogar fast zur alleinigen werden kann.[4]) Die Verwendung der konzentrierten Schwefelsäure hat ferner den Vorteil, diesen stets nebenher entstehenden Kohlenwasserstoff zu polymerisieren, wodurch die Isolierung des Pinakolins sehr erleichtert wird.

90 g vorher verflüssigtes Diäthyltetramethylenglykol läßt man unter Turbinieren in 720 g auf -10^{0} abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure eintropfen. Das Glykol löst sich in der Schwefelsäure mit rotgelber Farbe. Nach zweistündigem Stehen wird die schwefelsaure Lösung auf Eis gegossen und das entstandene Pinakolin mit Wasserdampf abdestilliert. Man erhält so 46 g nahezu reines Pinakolin, entsprechend 57 Proz. der Theorie.

Das so gewonnene Pinakolin ist, wie bereits im allgemeinen Teil hervorgehoben wurde, nicht einheitlich, sondern besteht aus einem Gemisch der beiden theoretisch möglichen Isomeren, dem *2,2-Diäthylcyclohexanon* und *1,1-Äthylpropionylcyclopentan.* Um dieselben voneinander zu trennen, führt man das Pinakolingemisch in üblicher

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2266 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1364 (1895); Zentralbl. **1906**, II, 496.

[3]) Neuerdings geben Richard und Langlais [Bull. Soc. chim. [4] 7, 459 (1910)] an, durch dreistündiges Erhitzen von Pinakonhydrat und der dreifachen Menge 30 prozentiger Schwefelsäure auf 150° eine Ausbeute von 90 Proz. an Pinakolin erhalten zu haben [vgl. indessen Delacre, Bull. Soc. chim. [4] 9, 240 (1911)]. Leider bin ich auf diese Arbeit zu spät aufmerksam geworden, um ihre Brauchbarkeit bei den vorliegenden Pinakonen erproben zu können.

[4]) Zentralbl. **1912**, II, 1854.

Digitized by Google

Weise in das Semicarbazon über. Die Semicarbazonbildung ist nach etwa zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur vollendet. Die Trennung der beiden isomeren Semicarbazone gelingt leicht durch Krystallisation aus Alkohol, aus dem sich bei nicht allzu großer Konzentration der Lösung nur das schwer lösliche 2,2-Diäthylcyclohexanonsemicarbazon abscheidet, während das leicht lösliche Semicarbazon des 1,1-Äthylpropionylcyclopentans in Lösung bleibt. Auch durch Auskochen des Semicarbazongemisches mit Ligroin, in dem nur das Semicarbazon des 1,1-Äthylpropionylcyclopentans löslich ist, läßt sich eine Trennung der beiden Isomeren leicht erzielen.

Bei der oben beschriebenen Art der Umlagerung beträgt das Mengenverhältnis von Diäthylcyclohexanon zu Äthylpropionylcyclopentan etwa 1 : 10. Hält man dagegen die Temperatur der konzentrierten Schwefelsäure zwischen + 10° und 20°, so steigt prozentual die Menge an Diäthylcyclohexanon, allerdings auf Kosten der Gesamtausbeute an Pinakolin. Unter diesen Bedingungen lieferten 100 g Diäthyltetramethylenglykol 35 g Pinakolin mit einem Verhältnis von Diäthylcyclohexanon zu Äthylpropionylcyclopentan wie 4 : 7.

Das schwer lösliche *Semicarbazon des 2,2-Diäthylcyclohexanons* krystallisiert aus Alkohol in Form rhombischer Blättchen vom Schmelzp. 202—203°. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Alkohol sehr schwer löslich.

0,1557 g gaben 27,9 ccm Stickgas bei 21° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{21}ON_3$	Gef.
N	19,9	20,1

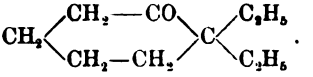
Das leicht lösliche *Semicarbazon des 1,1-Äthylpropionylcyclopentans* bildet aus verdünntem Alkohol feine Nadeln vom Schmelzp. 148,5°. Es ist leicht löslich in heißem Ligroin und in Äther.

0,1490 g gaben 26,0 ccm Stickgas bei 15° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{21}ON_3$	Gef.
N	19,9	20,2

Digitized by Google

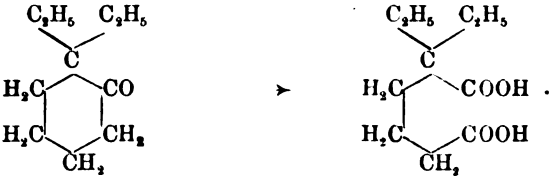
2,2-Diäthylcyclohexanon,



Das aus dem Semicarbazon vom Schmelzp. 203° durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene 2,2-Diäthylcyclohexanon bildet ein farbloses mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl von charakteristischem, an Campher und Menthon erinnerndem Geruch. Siedep. 93,5° unter 15 mm Druck

$$d_{20} = 0{,}9236, \quad n_D^{20} = 1{,}4621.$$

Seine Konstitution wurde durch die Oxydation zur *α,α-Diäthyladipinsäure* bewiesen:



3,5 g 2,2-Diäthylcyclohexanon läßt man in die zehnfache Menge 30 prozentiger, bis nahe zum Sieden erhitzter Salpetersäure eintropfen.

Die Oxydation erfolgt ziemlich schwer und verläuft nicht sehr glatt. Ein großer Teil wird in in Wasser und Alkalien unlösliche Produkte verwandelt. Die von diesen unlöslichen Anteilen abgetrennte salpetersaure Lösung hinterläßt beim Eindampfen die *α,α*-Diäthyladipinsäure als farbloses, nicht erstarrendes Öl. Dasselbe wird in üblicher Weise in das Silbersalz übergeführt. Erhalten 2,2 g. Durch Auflösen in Salpetersäure und Neutralisieren der erhitzten Lösung mit Ammoniak gewinnt man das Silbersalz in Form kleinkrystallinischer, kugeliger Aggregate von dem für diäthyladipinsaures Silber berechneten Silbergehalt.

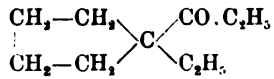
I. 0,3083 g gaben 0,1608 Ag.
II. 0,3025 g „ 0,1570 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$	Gef. I	Gef. II
Ag	51,9	52.1	51,9

Digitized by Google

Die aus dem Silbersalz abgeschiedene *α,α-Diäthyladipinsäure* erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Aus 20 prozentiger Salpetersäure erhält man sie in Form rosettenartig gruppierter, zugespitzter Prismen vom Schmelzp. 90—92°. Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Zu einer genaueren Untersuchung reichte die geringe zur Verfügung stehende Substanzmenge nicht aus.

1,1-Äthylpropionylcyclopentan,



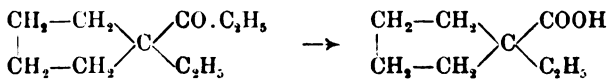
Das aus dem leichtlöslichen Anteil des Semicarbazongemisches durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene 1,1-Äthylpropionylcyclopentan besitzt den gleichen intensiven campher- und menthonähnlichen Geruch wie das 2,2-Diäthylcyclohexanon. Es siedet bei 86° unter 16 mm Druck.

$$d_{20} = 0{,}9104, \quad n_D^{20} = 1{,}4525.$$

0,1815 g gaben 0,5200 CO_2 und 0,1903 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
C	77,9	78,3
H	11,7	11,7

Der Abbau des 1,1-Äthylpropionylcyclopentans zur *1,1-Äthylcyclopentancarbonsäure*



gelingt leicht durch Oxydation mit starker Salpetersäure.

10 g 1,1-Äthylpropionylcyclopentan läßt man in 100 ccm 40 prozentiger, bis nahe zum Sieden erhitzter Salpetersäure unter gleichzeitigem kräftigen Turbinieren langsam eintropfen. Nach beendigter Oxydation, d. h. wenn keine Stickoxyde mehr entweichen, verdünnt man mit Wasser und nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf. Die durch Ausschütteln mit Natronlauge und Aus-

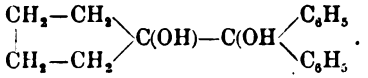
Digitized by Google

fällen mit verdünnter Schwefelsäure isolierte Säure wird zur Entfernung geringer Mengen nitrierter Produkte kurze Zeit mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Die so gereinigte Säure wird im Vakuum fraktioniert. Hierbei geht die *1,1-Äthylcyclopentancarbonsäure* unter 18 mm Druck bei 132° als farbloses, dickes Öl von schwachem Fettsäuregeruch über (5,6 g). In der Kältemischung erstarrt sie leicht zu nadelförmigen Krystallen, die bei — 8° schmelzen.

0,1720 g gaben 0,4251 CO_2 und 0,1553 H_2O.
0,1850 g verbrauchten 12,94 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge

	Ber. für $C_8H_{14}O_2$	Gef.
C	67,6	67,4
H	9,8	10,1
Äquiv.	142	143

2. *as-Diphenyltetramethylenglykol,*



Zu einer aus 314 g Brombenzol, 48 g Magnesium und 500 ccm Äther hergestellten Lösung von Phenylmagnesiumbromid (2 Mol.) läßt man unter Kühlung mit Eiswasser eine Lösung von 72 g 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester ($^1/_2$ Mol.) in 150 ccm Äther zutropfen. Die Reaktion verläuft ziemlich ruhig. Man läßt das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt noch etwa 1—2 Stunden auf dem Wasserbad und zerlegt hierauf die gebildete Magnesiumverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure. Die wäßrige Lauge wird zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten und getrockneten ätherischen Lösungen hinterlassen beim Abdestillieren das as-Diphenyltetramethylenglykol als farblose Krystallmasse, die zunächst zur Entfernung von nebenher entstandenem Diphenyl mit kaltem Ligroin extrahiert wird. Die Ausbeute an fast reinem Glykol beträgt 79 g entsprechend 60 Proz. der Theorie. Aus Alkohol oder Ligroin erhält man farblose prismatische Krystalle von rhombischem Habitus. Schmelzp. 125°.

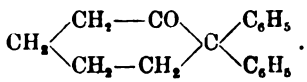
Digitized by Google

0,1890 g gaben 0,5578 CO_2 und 0,1250 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_2$	Gef.
C	80,6	80,5
H	7,4	7,4

Umlagerung des as-Diphenyltetramethylenglykols:

2,2-Diphenylcyclohexanon,

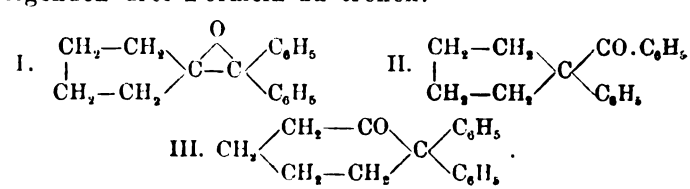


Die Umlagerung des as-Diphenyltetramethylenglykols in das 2,2-Diphenylcyclohexanon kann in verschiedener Weise bewirkt werden. Man löst entweder das Glykol in heißem Eisessig und fügt zu der siedenden Lösung tropfenweise rauchende Salzsäure oder konz. Schwefelsäure hinzu, oder aber, und diese Methode hat sich als die vorteilhafteste erwiesen, man trägt das fein gepulverte Glykol in die zehnfache Menge kalte konz. Schwefelsäure ein, wobei es allmählich mit rotgelber Farbe in Lösung geht. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung auf Eis gegossen, worauf sich das 2,2-Diphenylcyclohexanon sofort in fester Form abscheidet. Durch Krystallisation aus Alkohol oder Ligroin gewinnt man es in dicken, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 99°. In den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

0,1613 g gaben 0,5116 CO_2 und 0,1038 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O$	Gef.
C	86,4	86,5
H	7,2	7,2

Für das Wasserabspaltungsprodukt des Diphenyltetramethylenglykols war die Entscheidung zwischen folgenden drei Formeln zu treffen:



Digitized by Google

Die Formel I eines Diphenyltetramethylenäthylenoxyds konnte durch Darstellung eines *Semicarbazon* ausgeschaltet werden. Dasselbe bildet sich leicht durch einstündiges Erwärmen mit einer alkoholisch-wäßrigen Auflösung äquimolekularer Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat. Aus Alkohol krystallisiert es in glänzenden Nadeln, die bei 240° schmelzen.

0,1930 g gaben 23,23 ccm Stickgas bei 17° u. 753 mm Druck.

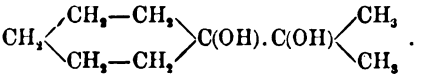
	Ber. für $C_{19}H_{21}ON_3$	Gef.
N	13,8	14,0

Der zur Entscheidung zwischen den Formeln II und III unternommene Abbau des Pinakolins bereitete unerwartete Schwierigkeiten. Weder durch Kaliumpermanganat in Aceton, noch durch Chromsäure in wäßriger oder Eisessiglösung gelang es, ein einheitliches, charakteristisches Produkt zu erhalten, wahrscheinlich, weil die entstehenden Verbindungen der weiteren Oxydation leichter unterliegen, als die Ausgangssubstanz, die bei allen Oxydationsversuchen größtenteils unverändert wiedergewonnen wurde. Wir haben daher schließlich auf die Isolierung der primären Oxydationsprodukte verzichtet und die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung so lange fortgesetzt, als noch Chromsäure verbraucht wurde. Bei der Aufarbeitung des Oxydationsgemisches erhielten wir als alleiniges Oxydationsprodukt *Benzophenon* in reichlicher Menge. Es darf hiernach für das Pinakolin die Formel eines 2,2-Diphenylcyclohexanons (s. o. Formel III) als bewiesen gelten.

B. Pinakone der Cyclohexanreihe.

[Mitbearbeitet von *F. Kremers.*]

1. *as-Dimethylpentamethylenglykol,*



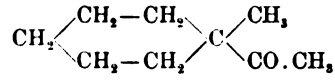
Dieses Glykol, sowie das aus demselben durch Wasserabspaltung entstehende Pinakolin ist bereits von

Digitized by Google

Tarbouriech[1]) eingehend beschrieben worden. Seinen Angaben sei hinzugefügt, daß man bei Verwendung von 4 Mol. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol. 1,1-Cyclohexanolcarbonsäureester leicht die auffallend hohe Ausbeute von 94 Proz. an reinem krystallisiertem Glykol erhält.

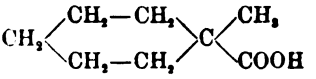
Die *Umlagerung des as-Dimethylpentamethylenglykols* vollzieht sich nicht besonders glatt. Es bilden sich stets große Mengen an zweifach ungesättigtem Kohlenwasserstoff. Aus 300 g Glykol erhielten wir nur 65 g über das Semicarbazon gereinigtes Pinakolin vom fast konstanten Siedep. 77,5° unter 16 mm Druck (Tarbouriech Siedep.$_{18}$ 83°).

Für das Pinakolin sind die Formeln des *1,1-Methylacetylcyclohexans* (I) und *2,2-Dimethylcycloheptanons* (II):



in Betracht zu ziehen.

Durch den Abbau zur 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure



ist von Tarbouriech bereits das Vorhandensein des 1,1-Methylacetylcyclohexans in dem Pinakolin nachgewiesen worden.

Die Erfahrungen über die Umlagerungen der oben beschriebenen Pinakone der Cyclopentanreihe ließen es jedoch, wie bereits im theoretischen Teil erörtert wurde, wahrscheinlich erscheinen, daß das Pinakolin nicht einheitlich sei, daß vielmehr in demselben ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren vorliege.

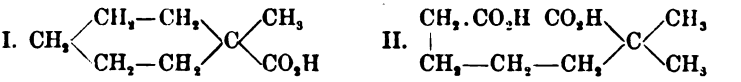
Da es uns lediglich auf den Nachweis dieser beiden Pinakoline ankam, haben wir, ohne vorher eine Trennung derselben zu versuchen, direkt das Pinakolingemisch der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen.

---

[1]) Compt. rend. **149**, 605, 863 (1909); **150**, 1607 (1910).

Digitized by Google

Hierbei war ein Gemisch der *1,1-Methylcyclohexancarbonsäure* (I) und *α,α-Dimethylpimelinsäure* (II)



zu erwarten, deren Trennung und Nachweis bei den verschiedenartigen Eigenschaften der Mono- und Dicarbonsäuren keine besonderen Schwierigkeiten vermuten ließ.

20 g Pinakolingemisch läßt man in 200 g nahe zum Sieden erhitzte konz. Salpetersäure, spez. Gew. 1,400, eintropfen. Die Oxydation verläuft unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden. Nachdem dieselbe beendet ist, wird die Salpetersäure im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Säuregemisch so lange mit Wasserdampf destilliert, bis kein Öl mehr übergeht und die zurückbleibende wäßrige Lösung vollkommen klar geworden ist.

Die mit den Wasserdämpfen übergegangene Säure wird mit Äther aufgenommen, zur Reinigung an Alkali gebunden und mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt. Die so gereinigte und über Chlorcalcium getrocknete Säure wird im Vakuum destilliert. Sie geht unter 20 mm Druck bei 133° als farbloses Öl über, das in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrt. Erhalten 5 g. Die Säure ist in Wasser schwer löslich und besitzt einen schwachen fettsäureähnlichen Geruch. Ihr Erstarrungspunkt liegt bei 36°. Diese Eigenschaften lassen die Säure als die bereits von Tarbouriech[1]) durch einen komplizierten Abbau des Pinakolins erhaltene *1,1-Methylcyclohexancarbonsäure* erkennen. Dieselbe ist von J. Gutt[2]) auf synthetischem Wege aus 1,1-Methylchlorcyclohexan, Magnesium und Kohlendioxyd gewonnen worden (Siedep.$_{24}$ 138°, Schmelzp. 38°).

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, in Wasser leicht löslichen Oxydationsprodukte des Pinakolingemisches

[1]) Compt. rend. **150**, 1607 (1910).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2069 (1907).

Digitized by Google

werden im Vakuum vom Wasser befreit. Da das zurückbleibende hellgelb gefärbte Öl keine Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde es in Ammoniak aufgenommen, die Lösung zur Entfernung aller nicht sauren Produkte mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Ammoniaks mit Silbernitrat gefällt. Erhalten 22 g Silbersalz.

Durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure und Neutralisieren der heißen Lösung mit Ammoniak erhält man das *Silbersalz* in Form flacher, mikroskopischer Nädelchen.

0,3121 g gaben 0,1715 Ag.

	Ber. für dimethylpimelinsaures Silber $C_9H_{14}O_4Ag_2$	Ber. für dimethyladipinsaures Silber $C_8H_{12}O_4Ag_2$	Gef.
Ag	53,7	55,7	54,9

Aus den gefundenen Zahlenwerten geht mit Sicherheit hervor, daß es sich um das Silbersalz einer *zweibasischen* Säure handelt, die nur aus einem cyclischen Keton, in diesem Falle also aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanon entstanden sein kann. Man erkennt jedoch ferner, daß nicht das reine Silbersalz der erwarteten Dimethylpimelinsäure vorliegt, daß die Oxydation vielmehr zum Teil weiter gegangen ist, und wir es mit einem Gemisch von Silbersalzen der Dimethylpimelinsäure und Dimethyladipinsäure, und vielleicht auch noch niederen Homologen derselben zu tun haben.

Um den sicheren Nachweis für das Vorliegen der α,α-Dimethyl-pimelinsäure bzw. -adipinsäure zu erbringen, wurde das Silbersalz durch Erwärmen mit Jodmethyl in den zugehörigen Ester übergeführt. Derselbe ist, wie zu erwarten war, nicht einheitlich und siedet inkonstant zwischen 120 und 150° unter 16 mm Druck. Erhalten 5,5 g Ester aus 20 g Silbersalz.

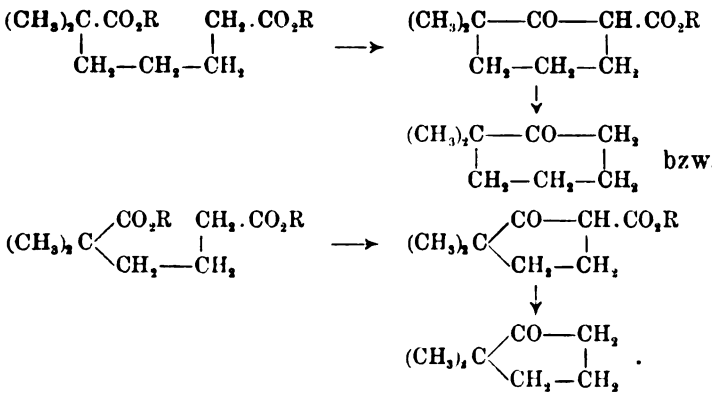
Nach den Untersuchungen von Dieckmann[1]) gehen

[1]) Diese Annalen **317**, 27 (1901).

Digitized by Google

die Ester der Pimelin- und Adipinsäurereihe, nicht aber diejenigen der Glutarsäurereihe beim Erwärmen mit metallischem Natrium in glatter Weise in cyclische β-Ketonsäureester der Hexamethylen- bzw. Pentamethylenreihe über.

Durch Anwendung dieser Reaktion auf das vorliegende Estergemisch war die Bildung des Dimethylcyclohexanon- bzw. Dimethylcyclopentanoncarbonsäureesters zu erwarten, aus denen durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung die durch ihren Geruch und die gut krystallisierenden Semicarbazone leicht charakterisierbaren cyclischen Ketone, das 2,2-Dimethylcyclohexanon bzw. 2,2-Dimethylcyclopentanon zu gewinnen sein mußten:



Diese Erwartungen haben sich vollkommen erfüllt. Beim Erwärmen des Estergemisches mit Natrium ($1^1/_2$ Mol.) in Toluollösung[1]) findet zwischen 90 und 100° eine lebhafte Reaktion statt, die durch etwa einstündiges Erwärmen auf 120° zu Ende geführt wird. Das Natrium ist alsdann bis auf einen kleinen Rest verbraucht. Der nach dem Zersetzen des entstandenen Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Abdestillieren des Toluols resultierende Ester geht unter 14 mm Druck zwischen 105 und 120° als farbloses, schwach aromatisch riechendes

[1]) Bouveault, Bull. Soc. chim. [3] **21**, 1019 (1899).

Digitized by Google

Öl über (2,2 g), das mit Eisenchlorid die für die cyclischen β-Ketonsäureester charakteristische intensiv violette Färbung liefert.

Durch halbstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) läßt sich der Ester glatt verseifen. Man erhält ein farbloses, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl von intensivem, für das erwartete 2,2-Dimethylcyclohexanon[1]) bzw. 2,2-Dimethylcyclopentanon[2]) charakteristischem Camphergeruch.

Zur genaueren Charakterisierung wurde das Keton in das Semicarbazon übergeführt. Dasselbe bildet sich leicht. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man es in farblosen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 189—190°. Das Semicarbazon des 2,2-Dimethylcyclohexanons[3]) schmilzt bei 196—197°, dasjenige des 2,2-Dimethylcyclopentanons[3]) bei 193°, ein Gemisch beider bei 187—188°. Mischungen des erhaltenen Semicarbazons mit einem dieser beiden Semicarbazone weisen keine nennenswerte Schmelzpunktsdepression auf. Es darf damit als bewiesen gelten, daß ein Gemisch der Semicarbazone des *2,2-Dimethylcyclohexanons* und *2,2-Dimethylcyclopentanons* vorliegt. Verfolgt man den Beweis rückwärts, so ist durch das Ergebnis der Oxydation der sichere Nachweis geliefert, *daß bei der Umlagerung des as-Dimethylpentamethylenglykols ein Gemisch von 1,1-Methylacetylcyclohexan und 2,2-Dimethylcycloheptanon entsteht.*

Um einen annähernden Begriff über das Mengenverhältnis zu gewinnen, in dem diese beiden Pinakoline entstehen, haben wir das Pinakolingemisch mit überschüssigem Natriumhypobromit oxydiert, in der wohl berechtigten Annahme, daß hierbei nur das 1,1-Methylacetylcyclohexan, nicht aber das 2,2-Dimethylcycloheptanon angegriffen wird. Dieses Verfahren liefert gleichzeitig

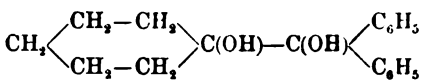
[1]) Meerwein und Unkel, diese Annalen **376**, 159 (1910).
[2]) Blanc, Compt. rend. **142**, 1084 (1906).
[3]) Diese Annalen **376**, 160 und 162 (1910).

Digitized by Google

einen Weg zur Reindarstellung des 2,2-Dimethylcycloheptanons.

6 g Pinakolingemisch wurden mit einer aus 27 g Brom, 20 g Ätznatron und 200 ccm Wasser bereiteten Natriumhypobromitlösung $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbad unter kräftigem Turbinieren erhitzt. Es findet eine reichliche Abscheidung von Bromoform bzw. Tetrabromkohlenstoff statt. Die alkalische Oxydationsflüssigkeit, die die gebildete 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure enthält, wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und der aus Bromoform und unangegriffenem Pinakolin bestehende Rückstand mit alkoholischer Semicarbazidlösung behandelt. Nach eintägigem Stehen wird das gebildete Semicarbazon mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet feine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 169°. Erhalten 2,8 g entsprechend ungefähr 2 g Pinakolin. Die Richtigkeit dieser Methode vorausgesetzt, beträgt demnach das Mengenverhältnis des bei der Umlagerung des as-Dimethylpentamethylenglykols entstehenden 1,1-Methylacetylcyclohexans zum 2,2-Dimethylcycloheptanon etwa 2:1.

2. *as-Diphenylpentamethylenglykol*,



Die Darstellung verläuft derjenigen des as-Diphenyltetramethylenglykols völlig analog. In eine aus 80 g Brombenzol, 150 ccm Äther und 9,6 g Magnesium bereitete Lösung von Phenylmagnesiumbromid läßt man eine Auflösung von 20 g 1,1-Cyclohexanolcarbonsäuremethylester[1]) (Siedep. 96° bei 16 mm Druck) in 40 ccm Äther unter Kühlung mit Eiswasser langsam eintropfen. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur und

[1]) Tarbouriech, Compt. rend. **149**, 605 (1909), gibt den Siedepunkt 103° unter 17 mm Druck an.

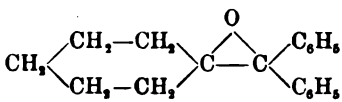
Digitized by Google

kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wird die gebildete Magnesiumverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das as-Diphenylpentamethylenglykol als feste Masse, die durch Krystallisation aus Alkohol oder Ligroin gereinigt wird. Ausbeute 27 g. Dicke, farblose Prismen vom Schmelzp. 130°.

0,1535 g gaben 0,4539 CO_2 und 0,1100 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{22}O_2$	Gef.
C	80,8	80,6
H	7,8	8,0

Umlagerung des as-Diphenylpentamethylenglykols: as-Diphenylpentamethylenäthylenoxyd,



Die Wasserabspaltung aus dem Diphenylpentamethylenglykol wird in der beim as-Diphenyltetramethylenglykol angegebenen Weise durch Eintragen des fein pulverisierten Glykols in die zehnfache Menge eiskalter konz. Schwefelsäure ausgeführt. Das erhaltene Pinakolin krystallisiert aus Ligroin oder Alkohol in farblosen Prismen von rhombischem Habitus. Schmelzp. 92—94°.

	Ber. für $C_{19}H_{20}O$	Gef.
C	86,4	86,40
H	7,6	7,84

Das Pinakolin reagiert nicht mit Semicarbazid. Bei der mäßigen Oxydation mit Chromsäure zerfällt es glatt in Benzophenon und ein Gemisch leicht löslicher Dicarbonsäuren (Adipinsäure und Glutarsäure). Dieses Verhalten ist nur mit der Annahme eines Diphenylpentamethylenoxyds für das Pinakolin zu vereinigen.

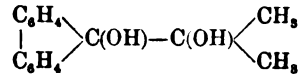
2,5 g Pinakolin, in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 8 g Chromsäure oxydiert, lieferten 1,1 g reines Benzophenon.

Digitized by Google

C. Pinakone der Fluorenreihe.

(Mitbearbeitet von *F. Kremers* und *R. Splittegarb.*)

1. *as-Dimethyldiphenylenglykol,*



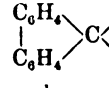
Zur Erzielung einer guten Ausbeute und eines einheitlichen Produktes ist es zweckmäßig, einen sehr großen Überschuß an Alkylmagnesiumverbindung (etwa 7—8 Mol.) zu verwenden.

Zu einer aus 80 g Jodmethyl, 15 g Magnesium und 150 ccm Äther hergestellten Lösung von Methylmagnesiumjodid läßt man eine konz. ätherische Lösung von 17,5 g Diphenylenglykolsäureäthylester[1]) langsam und unter guter Kühlung zutropfen. Die sich zunächst ausscheidende Magnesiumverbindung geht allmählich wieder in Lösung. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur und mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird die entstandene Magnesiumverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren das as-Diphenylendimethylglykol als farblose krystallinische Masse in nahezu quantitativer Ausbeute (17 g). Durch Krystallisation aus Ligroin oder verdünntem Alkohol erhält man es in großen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 101°. Es ist leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff.

0,1968 g gaben 0,5754 CO_2 und 0,1243 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$	Gef.
C	80,0	79,7
H	6,7	7,0

Umlagerung des as-Dimethyldiphenylenglykols:

9,9-Methylacetylfluoren, 

Die Wasserabspaltung aus dem as-Dimethyldiphenylenglykol vollzieht sich glatt beim Eintragen in die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3898 (1906).

Digitized by Google

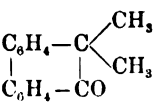
zehnfache Menge kalter, konz. Schwefelsäure. Das Glykol geht langsam mit rotgelber Farbe in Lösung. Beim Aufgießen der klaren, eventuell durch Glaswolle filtrierten Lösung auf Eis scheidet sich das Pinakolin direkt in fester Form ab. Aus Alkohol krystallisiert es in langen Nadeln vom Schmelzp. 89°; es ist leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol. Im Vakuum destilliert es unzersetzt bei 181° unter 18 mm Druck.

0,2018 g gaben 0,6395 CO_2 und 0,1133 H_2O.

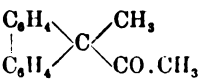
	Ber. für $C_{16}H_{14}O$	Gef.
C	86,5	86,4
H	6,3	6,3

Als Keton wurde das Pinakolin durch Darstellung eines *Semicarbazons* charakterisiert. Dasselbe bildet sich leicht beim einstündigen Erwärmen des Pinakolins mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat. Glänzende Blättchen aus viel Alkohol. Schmelzp. 254—256°.

Zwischen den beiden für das Pinakolin möglichen Formulierungen eines 9,9-Dimethylphenanthrons (I) oder eines 9,9-Methylacetylfluorens (II),



I.



II.

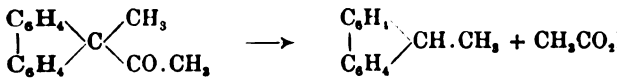
konnte zugunsten der zweiten Formel entschieden werden, einerseits durch die Oxydation des Pinakolins zur 9,9-Methylfluorencarbonsäure mittelst Natriumhypobromit,

andererseits durch die Spaltung desselben in 9-Methylfluoren (Siedep.$_{18}$ 157°, Schmelzp. 42°)[1]) und Natrium-

[1]) Wislicenus und Deusch, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 762 (1902).

Digitized by Google

acetat beim Erhitzen mit Natronkalk[1]) oder alkoholischer Kalilauge:



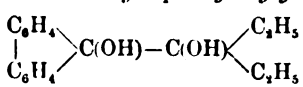
Das Pinakolin ist ferner verschieden von der vor kurzem von Zincke und Tropp[2]) aus dem 9,10-Dimethyldioxydihydrophenanthren durch Wasserabspaltung gewonnene Verbindung, für die weiter unten die Formel eines 9,9-Dimethylphenanthrons bewiesen wird.

Oxydation: 1 g des Pinakolins wird mit 200 ccm 10 prozentiger Natriumhypobromitlösung auf dem Wasserbad unter kräftigem Schütteln erwärmt. Nachdem man das abgeschiedene Bromoform durch Ausschütteln mit Äther entfernt hat, wird die entstandene *9.9-Methylfluorencarbonsäure* mit schwefliger Säure ausgefällt. Glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol, vom Schmelzpunkt 166°.

0,1151 g gaben 0,3400 CO_2 und 0,0580 H_2O.
0,1869 g verbrauchten 8,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$	Gef.
C	80,4	80,5
H	5,4	5,6
Äquiv.	224	220

2. *as-Diäthyldiphenylenglykol,*



Die Darstellung verläuft derjenigen des as-Dimethyldiphenylenglykols analog. Aus 85 g Bromäthyl, 24 g Magnesium, 300 ccm Äther und 21 g Diphenylenglykolsäureäthylester wurden 20 g as-Diäthyldiphenylenglykol erhalten. Aus Ligroin krystallisiert dasselbe in farb-

[1]) Vgl. Thoerner und Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1989 (1878). Diese Spaltung tritt so leicht ein, daß es nicht gelingt, das Keton mit Natrium und Alkohol oder Natrium und feuchtem Äther zu dem entsprechenden Alkohol zu reduzieren.

[2]) Diese Annalen **362**, 249 (1908).

Digitized by Google

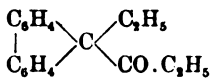
losen Nadeln vom Schmelzp. 106°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

0,1537 g gaben 0,4537 CO_2 und 0,1032 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_2$	Gef.
C	80,6	80,5
H	7,4	7,5

Umlagerung des as-Diäthyldiphenylenglykols:

9,9-Äthylpropionylfluoren,



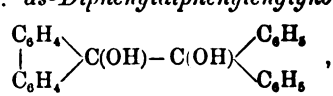
Das durch Eintragen des Diäthyldiphenylenglykols in die zehnfache Menge kalter konz. Schwefelsäure gewonnene Pinakolin krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Ligroin in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 58°. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

0,1996 g gaben 0,6296 CO_2 und 0,1302 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O$	Gef.
C	86,4	86,1
H	7,2	7,3

Das Pinakolin gleicht in seinem Verhalten völlig dem oben beschriebenen Methylacetylfluoren. Es liefert wie dieses leicht ein Semicarbazon, Schmelzp. 236°, und wird beim Erhitzen mit Natronkalk in *9-Äthylfluoren*[1]) (Siedep.$_{18}$ 170°, Schmelzp. 105°) und propionsaures Natrium gespalten. Hierdurch ist für das Pinakolin die Formel eines 9,9-Äthylpropionylfluorens hinreichend bewiesen.

3. *as-Diphenyldiphenylenglykol,*



wird entsprechend den im vorhergehenden beschriebenen Glykolen dargestellt. Durch Eintragen einer gesättigten ätherischen Auflösung von 57 g Diphenylenglykolsäure-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 763 (1902).

Digitized by Google

äthylester in eine aus 178 g Brombenzol, 30 g Magnesium und 450 ccm Äther bereitete Lösung von Phenylmagnesiumbromid erhält man 52 g as-Diphenyldiphenylenglykol, entsprechend 82 Proz. der theoretisch berechneten Menge. Zur Reinigung wird es nacheinander aus Ligroin und verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält so feine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 160—162°. Es löst sich leicht in Äther und Eisessig schon in der Kälte, in Ligroin, Benzol, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff beim Erwärmen.

Auffallend ist die Eigenschaft des Diphenyldiphenylenglykols, die Krystallisationsmittel wie Benzol, Ligroin und vor allen Dingen Tetrachlorkohlenstoff außerordentlich fest zurückzuhalten, so daß ihre völlige Entfernung ohne gleichzeitige Zersetzung des Glykols unmöglich ist. Aus diesem Grunde wird auch der Schmelzpunkt des Glykols je nach dem angewandten Lösungsmittel und der Schnelligkeit der Krystallisation sehr verschieden (zwischen 135 und 162°) gefunden. Die gleiche Eigenschaft zeigt, wenn auch in geringerem Grade, auch das Dimethyldiphenylenglykol. Ein Zusammenkrystallisieren mit dem Lösungsmittel in bestimmten molekularen Verhältnissen konnte jedoch in keinem Falle festgestellt werden.

Das zur Analyse verwendete Präparat war aus Ligroin und verdünntem Alkohol krystallisiert und hierauf längere Zeit im Vakuum bei 100—110° getrocknet.

0,1105 g gaben 0,3494 CO_2 und 0,0562 H_2O.

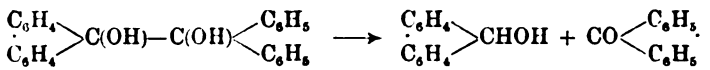
	Ber für $C_{26}H_{20}O_2$	Gef.
C	85,7	86,2
H	5,5	6,2

Die Zahlenwerte zeigen, daß auch auf diese Weise eine vollständige Entfernung des Ligroins nicht zu erzielen ist.

Beim Schmelzen, sowie beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt das Diphenyldiphenylen-

Digitized by Google

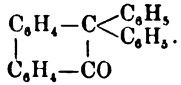
glykol, analog dem Benzpinakon[1]), in Benzophenon und Fluorenol:



5 g Diphenyldiphenylenglykol werden in 50 ccm 10 prozentiger alkoholischer Kalilauge gelöst. Nach kurzer Einwirkung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. Der nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende halbfeste Rückstand wird mit Petroläther verrieben und abgesogen. Der Rückstand zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmelzp. 150° und erweist sich durch seine hervorragende Sublimationsfähigkeit, die Blaufärbung mit konz. Schwefelsäure, sowie durch die Oxydation zu Fluorenon als Fluorenol (1,7 g). Die vom Fluorenol abgetrennte petrolätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten ein Öl (1,8 g), das beim Impfen mit einem Benzophenonkrystall sofort völlig erstarrt.

Eine Probe des Diphenyldiphenylenglykols wurde ½ Stunde auf 210—220° erhitzt. Aus der erkalteten Schmelze konnte in der oben angegebenen Weise leicht Fluorenol und Benzophenon isoliert werden.[2])

Umlagerung des as-Diphenyldiphenylenglykols:
9,9-Diphenylphenanthron,



Zur Umwandlung in das zugehörige Pinakolin wird das as-Diphenyldiphenylenglykol in die achtfache Menge kalter konz. Schwefelsäure eingetragen, in der es sich langsam mit dunkel rotgelber Farbe auflöst. Beim Aufgießen der durch Glaswolle filtrierten Lösung auf Eis

[1]) Thoerner u. Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1473 (1877).

[2]) Mit Phenylisocyanat liefert das Diphenyldiphenylenglykol kein Urethan, dasselbe wirkt vielmehr lediglich als wasserentziehendes Mittel.

Digitized by Google

scheidet sich das Pinakolin in fester Form ab. Durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig erhält man es in farblosen, rosettenartig gruppierten Prismen von rhombischem Habitus. Schmelzp. 197°. Es ist leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

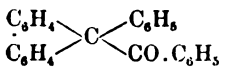
0,1115 g gaben 0,3678 CO_2 und 0,0608 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{18}O$	Gef.
C	90,2	90,7
H	5,2	6,0

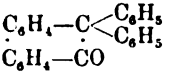
In konz. Schwefelsäure löst sich das Pinakolin mit rotgelber Farbe, eine Eigenschaft, die auch dem ähnlich gebauten 9,9-Phenylbenzoylfluoren und, wenn auch in schwächerem Maße, dem β-Benzpinakolin zukommt. Diese Erscheinung erinnert an die Farbreaktionen der α,β-ungesättigten Ketone beim Lösen in konz. Schwefelsäure.[1])

Für das Pinakolin war zwischen folgenden drei Formeln

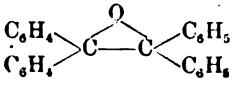
I



II



III



zu entscheiden.

Von diesen ist das Phenylbenzoylfluoren (I) (Schmelzpunkt 172°) bereits von verschiedenen Seiten[2]) beschrieben und, wie wir uns durch einen direkten Vergleich überzeugten, von dem vorliegenden Pinakolin vollkommen verschieden. Dagegen erwies sich das Pinakolin als identisch mit einer von Werner und Grob[3]) und kurz darauf von Acree[4]) aus dem Diphenyldioxydihydrophenan-

[1]) Stobbe, diese Annalen **370**, 95 (1909).

[2]) Bull. Soc. chim. [3] **1**, 779 (1889); Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2152 (1896); **37**, 2898 (1904).

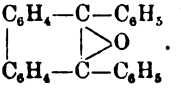
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2903 (1904).

[4]) Am. chem. Journ. **33**, 183 (1905). Werner und Grob geben den Schmelzpunkt zu 194—195°, Acree zu 198° an. Ein nach den Angaben der genannten Autoren dargestelltes Präparat schmolz bei 197° und zeigte mit dem aus dem as-Diphenyldiphenylenglykol gewonnenen Pinakolin keine Schmelzpunktsdepression.

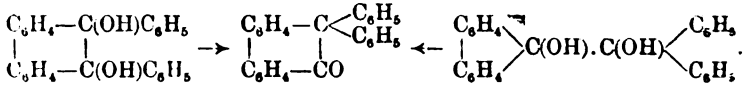
Digitized by Google

thren, dem Einwirkungsprodukt von Phenylmagnesiumbromid auf Phenanthrenchinon, durch Wasserabspaltung gewonnenen Verbindung.

Da dieselbe durch Destillation über Zinkstaub in 9,10-Diphenylphenanthren übergeht, so betrachten sie Werner und Grob als sym-Diphenyldiphenylenäthylenoxyd d. h. als die dem α-Benzpinakolin entsprechende cyclische Verbindung:

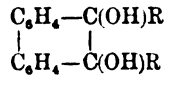


Die Entstehung des gleichen Pinakolins aus dem as-Diphenyldiphenylenglykol und dem Diphenyldioxydihydrophenanthren läßt demgegenüber als einzig mögliche Formel für dieses Pinakolin diejenige eines 9,9-Diphenylphenanthrons erscheinen:



Bestätigt wird dieses Ergebnis durch die von Acree[1]) beobachtete Aufspaltung des Pinakolins beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge zu einer Monocarbonsäure, der wahrscheinlich folgende Formel $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.C_6H_4.COOH$ zuzuschreiben ist.

In neuerer Zeit haben Zincke und Tropp[2]) durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Phenanthrenchinon eine Reihe von Pinakonen der allgemeinen Formel



dargestellt und diese durch Wasserabspaltung in die entsprechenden Pinakoline übergeführt. Dieselben werden von den genannten Autoren einerseits wegen ihres indifferenten Verhaltens gegenüber den bekannten Keton-

[1]) a. a. O.

[2]) Diese Annalen **362**, 242 (1908).

Digitized by Google

reagenzien, andererseits wegen ihrer Umwandlung in 9,10-Dialkylphenanthrene beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure[1]) ebenfalls als *α*-Pinakoline, d. h. als sym-Dialkyldiphenylenäthylenoxyde aufgefaßt. Die völlig analoge Bildungsweise dieser Verbindungen mit derjenigen des 9,9-Diphenylphenanthrons aus dem Diphenyldioxydihydrophenanthren ließ auch in diesen Pinakolinen wahre *β*-Pinakoline d. h. 9,9-Dialkylphenanthrone vermuten.

Es gelang leicht die Richtigkeit dieser Annahme zu erweisen. Das aus dem Dimethyldioxydihydrophenanthren

$$\begin{matrix} C_6H_4—C(OH)CH_3 \\ | \\ C_6H_4—C(OH)CH_3 \end{matrix}$$

nach den Angaben von Zincke und Tropp durch Wasserabspaltung dargestellte Pinakolin wird nämlich beim Schmelzen mit Ätzkali unter Wasseraufnahme glatt zur *o*$_1$-*Isopropyl-o-phenylbenzoesäure* aufgespalten[2]):

$$\begin{matrix} C_6H_4—C<^{CH_3}_{CH_3} \\ | \\ C_6H_4—CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4-CH<^{CH_3}_{CH_3}. \\ | \\ C_6H_4—COOH \end{matrix}$$

1,3 g des Pinakolins werden mit 5 g Ätzkali im Nickeltiegel auf 220—240° erhitzt. Die anfangs klare Schmelze scheidet nach kurzer Zeit ein festes Salz ab und erstarrt nach etwa $^1/_2$stündigem Erhitzen voll-

[1]) Diese von Zincke und Tropp als besonders wichtiges Argument für die Äthylenoxydformel dieser Pinakoline geltend gemachte Reaktion ist folgendermaßen zu formulieren:

$$\begin{matrix} C_6H_4—C<^{CH_3}_{CH_3} \\ | \quad | \\ C_6H_4-CO \end{matrix} \xrightarrow{H} \begin{matrix} C_6H_4—C<^{CH_3}_{CH_3} \\ | \quad | \\ C_6H_4—CHOH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} C_6H_4—C.CH_3 \\ | \quad \| \\ C_6H_4—C.CH_3 \end{matrix}.$$

Sie entspricht vollkommen dem Übergang des Pinakolinalkohols in Tetramethyläthylen [Contourier, Ann. chim. phys. [6] **26**, 433 (1892)], des *β*-Benzpinakolins in Tetraphenyläthylen [Delacre, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, Ref. 769 (1890)] und ähnlichen bei der Reduktion von *β*-Pinakolinen beobachteten Radikalwanderungen.

[2]) Diese Spaltung vollzieht sich nicht, wie dies beim 9,9-Diphenylphenanthron der Fall ist, schon beim Kochen mit alkoholischem Kali, was bereits von Zincke und Tropp nachgewiesen und von ihnen als Beweis für die Äthylenoxydformel angesehen worden ist.

Digitized by Google

ständig. Löst man die Schmelze in wenig heißem Wasser, so scheidet sich beim Erkalten das *Kaliumsalz* der o_1-Isopropyl-o-phenylbenzoesäure in atlasglänzenden Nadeln aus. Dasselbe ist in reinem Wasser leicht löslich, löst sich dagegen sehr schwer in mäßig konz. Kalilauge. Die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene *o_1-Isopropyl-o-phenylbenzoesäure* bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert glänzende Blättchen vom Schmelzp. 104—106°. Sie ist leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Ligroin.

0,2104 g gaben 0,6182 CO_2 und 0,1225 H_2O.
0,1929 g verbrauchten 8,00 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

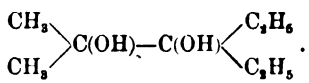
	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$	Gef.
C	80,0	80,1
H	6,7	6,5
Äquiv.	240	241

Die Säure gleicht in ihrem Verhalten, vor allem in bezug auf die charakteristische Schwerlöslichkeit ihres Kaliumsalzes, völlig der zuerst von Fittig und Ostermayer[1]) durch Spaltung des Fluorenons erhaltenen o-Phenylbenzoesäure.

II. Acyclische Pinakone.

(Mitbearbeitet von *R. Splittegarb.*)

1. *as-Dimethyldiäthylglykol,*



Die für die Darstellung dieses Glykols erforderliche α-Oxyisobuttersäure läßt sich durch Verseifen des nach den Angaben von Bucherer[2]) dargestellten Acetoncyanhydrins leicht in beliebiger Menge gewinnen. Man reinigt die Säure am besten durch Destillation im Vakuum (Siedep.$_{12}$ 114°). Die Isolierung der Ester der Oxyisobuttersäure bereitet insofern einige Schwierigkeiten,

[1]) Diese Annalen **166**, 374 (1873).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1225 (1906).

Digitized by Google

als dieselben mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind. Der für die folgenden Versuche verwendete *α-Oxyisobuttersäuremethylester* siedete bei 137°.

Zu einer aus 500 g Bromäthyl, 110 g Magnesium und 1200 ccm Äther bereiteten Lösung von Äthylmagnesiumbromid läßt man unter kräftigem Turbinieren und guter Kühlung mit einer Kältemischung eine Lösung von 140 g α-Oxyisobuttersäureester in 300 ccm Äther langsam eintropfen. Nach 24stündigem Stehen wird die Magnesiumverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und die wäßrige Lauge wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl wird im Vakuum fraktioniert. Hierbei geht das *as-Dimethyldiäthylglykol*[1]) unter 19 mm Druck bei 99—101° als farbloses, dickflüssiges Öl über, das auch in der Kältemischung nicht erstarrt. Ausbeute 125 g, entsprechend 72 Proz. der theoretischen Menge. In Wasser ist das Glykol wenig löslich; zur Bildung eines dem Pinakonhydrat entsprechenden krystallinischen Hydrats scheint es nicht befähigt.[2]) Es besitzt einen schwachen, für die Pinakone charakteristischen, schimmelartigen Geruch; mit Wasserdämpfen ist es ziemlich leicht flüchtig.

0,2134 g gaben 0,5125 CO_2 und 0,2384 H_2O.

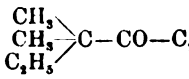
	Ber. für $C_8H_{18}O_2$	Gef.
C	65,6	65,5
H	12,3	12,6

[1]) W. Parry [Journ. chem. Soc. **99**, 1169 (1911)] gibt an: Siedep.$_{20}$ 100°. In der gleichen Abhandlung beschreibt Parry auch die Synthese des gewöhnlichen Pinakons aus α-Oxyisobuttersäureester und Methylmagnesiumjodid. Ich habe dieselbe Darstellungsmethode bereits früher (diese Annalen **376**, 159 (1910) Anm.) mitgeteilt und im Gegensatz zu Parry eine recht befriedigende Ausbeute (70 Proz.) erhalten.

[2]) Auch das sym-Dimethyldiäthylglykol liefert kein krystallinisches Hydrat [diese Annalen **185**, 126 (1877)].

Digitized by Google

Umlagerung des as-Dimethyldiäthylglykols:
Äthyltertiäramylketon,



70 g as-Dimethyldiäthylglykol läßt man unter kräftigem Turbinieren in 560 g auf 0° abgekühlte konz. Schwefelsäure eintropfen. Das Glykol geht mit rotgelber Farbe in Lösung. Man läßt die Lösung noch etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, gießt dann auf Eis und destilliert das gebildete Pinakolin mit Wasserdampf ab. Bei der nachfolgenden Rektifikation geht das gesamte Pinakolin zwischen 145 und 160° über. Ausbeute 45 g entsprechend 72 Proz. der Theorie.

Zur weiteren Reinigung führt man das Pinakolin in das gut krystallisierende *Semicarbazon* über. Dasselbe bildet sich nur langsam. Erst nach mehrtägigem Stehen, wenn durch Wasser ein sofort erstarrendes Produkt gefällt wird, kann die Semicarbazonbildung als beendigt betrachtet werden. Durch Krystallisation aus Ligroin erhält man das Semicarbazon in großen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 98°. Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform und kann aus Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Pyridin umkrystallisiert werden.

0.1102 g gaben 22,25 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{19}ON_3$	Gef.
N	22,7	23,4

Zahlreiche Versuche, durch fraktionierte Krystallisation oder durch Behandlung des Pinakolins mit unzureichenden Mengen Semicarbazid[1]) ein *isomeres* Semicarbazon aufzufinden, verliefen völlig ergebnislos. Es

[1]) Nach den Untersuchungen von Stewart [Journ. chem. Soc. 87, 185 (1905)] ist die Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe in Äthylketonen erheblich geringer als in Methylketonen. Man durfte danach erwarten, daß sich eventuell vorhandenes Methyltertiärhexylketon zuerst mit Semicarbazid verbindet.

Digitized by Google

scheint demnach die Umlagerung des as-Dimethyldiäthylglykols nur nach einer Richtung hin zu verlaufen.

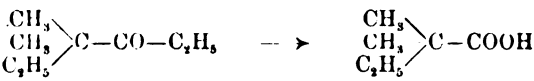
Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Pinakolin bildet ein dünnflüssiges, stark campherartig riechendes Öl vom konstanten Siedep. 150,5—152°; Siedep.$_{11}$ 40°. Es ist in Wasser wenig löslich, und zwar in kaltem etwas reichlicher als in warmem. Kalt gesättigte Lösungen entmischen sich beim Erwärmen, werden jedoch bei höherer Temperatur wieder klar. Beim Abkühlen treten die gleichen Erscheinungen auf.[1]) $d_{20} = 0{,}8298$.

0,1524 g gaben 0,4178 CO_2 und 0,1707 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O$	Gef.
C	75,0	74,8
H	12,5	12,5

Die Entscheidung zwischen den beiden für das Pinakolin möglichen Formeln

konnte auf Grund der Oxydation mittels Natriumhypobromit getroffen werden. Hierbei entsteht in fast quantitativer Ausbeute *Dimethyläthylessigsäure:*



Daneben bilden sich in reichlicher Menge Tetrabromkohlenstoff und anscheinend auch gebromte Äthanderivate, deren genauere Charakterisierung jedoch nicht gelang.

Das Auftreten einer um *zwei* Kohlenstoffatome ärmeren Säure bei der Oxydation mit Natriumhypo-

[1]) Dieses Verhalten scheint unter den Ketonen weit verbreitet zu sein. Bisher wurde an folgenden Ketonen diese interessante Erscheinung eines Minimums der Löslichkeit bei einer bestimmten Temperatur beobachtet: Methyläthylketon, Diäthylketon [vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 458 (1898)], Methylpropylketon, Dipropylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon, Methylcyclohexenon [Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2924 (1911)] und Dimethylcyclohexenon.

Digitized by Google

bromit ist insofern auffallend, als die Oxydationsfähigkeit mit Hypohalogeniten im allgemeinen auf *Methyl*ketone beschränkt ist.[1])

Durch den Abbau zur Dimethyläthylessigsäure ist für das Pinakolin die Formel eines *Äthyltertiäramylketons* bewiesen.

Dieses Keton ist bereits von verschiedenen Seiten beschrieben worden. Lawrinowitsch[2]), Herschmann[3]), sowie Braun und Kittel[4]) erhielten es durch Wasserabspaltung aus dem sym-Dimethyldiäthylglykol, der erstgenannte außerdem auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Dimethyläthylessigsäurechlorid. Die Angaben dieser Autoren über die physikalischen Eigenschaften des Pinakolins: Siedep. 150,5—151,5°, $d_{21} = 0{,}829$, stimmen mit den von uns beobachteten Werten vorzüglich überein.

Oxydation des Äthyltertiäramylketons zur Dimethyläthylessigsäure: 16 g des Pinakolins werden mit einer aus 128 g Brom, 80 g Ätznatron und 800 ccm Wasser hergestellten Lösung von Natriumhypobromit unter kräftigem Turbinieren auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion tritt plötzlich mit ziemlicher Heftigkeit ein. Nach etwa einstündigem Erwärmen ist der Pinakolingeruch völlig verschwunden. Nachdem die gebromten Methan- bzw. Äthanderivate durch Ausschütteln mit Äther entfernt worden sind, fällt man die entstandene Säure mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Natriumbisulfit aus. Die sich abscheidende Säure wird mit Äther aufgenommen, zur Reinigung nochmals an Natronlauge gebunden und aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Säure wieder abgeschieden. Die so gereinigte Säure

[1]) Über anormal verlaufende Oxydationen mit Natriumhypobromit vgl. diese Annalen **275**, 180 (1893); **327**, 143 (1903); Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2028 (1893).

[2]) Diese Annalen **185**, 122 (1877).

[3]) Wiener Monatsh. **14**, 233 (1893).

[4]) Wiener Monatsh. **27**, 803 (1906).

Digitized by Google

geht fast vollständig zwischen 186—188° als farbloses Öl von schwachem Fettsäuregeruch über. Ausbeute 13 g. Sie erstarrt leicht in fester Kohlensäure und schmilzt dann bei −18°. Diese Zahlen stimmen mit den von verschiedenen Seiten[1]) für die Dimethyläthylessigsäure beobachteten physikalischen Konstanten: Siedep. 185° bis 187°, Schmelzp. −14°, hinreichend genau überein. Durch die Analysen wird das Vorliegen der *Dimethyläthylessigsäure* bestätigt.

I. 0,1521 g gaben 0,3476 CO_2 und 0,1438 H_2O.
II. 0,1673 g „ 0,3788 CO_2 „ 0,1600 H_2O.

	Ber.	Gef.	
	$C_6H_{12}O_2$	I	II
C	62,1	62,3	61,8
H	10,3	10,6	10,6

Weiterhin wurde das Silbersalz der Säure dargestellt und dessen Silbergehalt bestimmt.

0,1299 g gaben 0,0625 Ag.

	Ber. für $C_6H_{11}O_2Ag$	Gef.
Ag	48,4	48,1

2. *Trimethyläthylglykol*, $(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$.

Die für die Darstellung dieses Glykols erforderliche Methyläthylglykolsäure wurde durch Verseifen des nach den Angaben von Ultée[2]) aus Methyläthylketon und wasserfreier Blausäure gewonnenen Cyanhydrins erhalten. Die *Methyläthylglykolsäure* destilliert unzersetzt bei 133° bis 134° unter 16 mm Druck. Siedepunkt des *Methylesters* 151,6—152°, des *Äthylesters* 162°.

Zur Darstellung des Trimethyläthylglykols folgt man genau dem beim as-Dimethyldiäthylglykol angegebenen Verfahren. Wegen der größeren Löslichkeit des Trimethyläthylglykols in Wasser ist die Isolierung desselben

[1]) Diese Annalen **174**, 56 (1874); **185**, 127 (1877); Compt. rend. **148**, 129 (1909).

[2]) Rec. **28**, 1 (1909).

Digitized by Google

schwieriger und daher die Ausbeute etwas geringer als beim as-Dimethyldiäthylglykol. Durch Eintragen einer Lösung von 132 g Methyläthylglykolsäuremethylester in 350 ccm Äther in eine aus 568 g Jodmethyl, 96 g Magnesium und 1000 ccm Äther bereitete Lösung von Methylmagnesiumjodid erhält man 74 g reines *Trimethyläthylglykol* vom Siedep. 94—95° unter 21 mm Druck, entsprechend einer Ausbeute von 56 Proz. Das Glykol bildet ein dickflüssiges, farbloses Öl von schwachem, schimmelartigem Geruch. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, jedoch ist es ebensowenig wie das Dimethyldiäthylglykol zur Bildung eines krystallinischen Hydrats befähigt.

0,1615 g gaben 0,3736 CO_2 und 0,1852 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{16}O_2$	Gef.
C	63,6	63,1
H	12,1	12,7

Umlagerung des Trimethyläthylglykols:

Methyltertiäramylketon, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C-CO-CH_3$.

Die Wasserabspaltung aus dem Trimethyläthylglykol wird in der beim as-Dimethyldiäthylglykol angegebenen Weise ausgeführt. Aus 73 g Glykol erhält man 40 g Rohpinakolin vom Siedep. 125—140°. Zur weiteren Reinigung wird es in das Semicarbazon übergeführt, dessen Bildung sehr rasch erfolgt und schon nach eintägigem Stehen mit einem geringen Überschuß an Semicarbazid vollkommen beendet ist. Das *Semicarbazon* wird aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Man erhält es in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 136—138°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

0,0897 g gaben 19,6 ccm Stickgas bei 31° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{17}ON_3$	Gef.
N	24,5	24,4

Die Auffindung eines isomeren Semicarbazons ist trotz vieler darauf verwendeter Bemühungen nicht gelungen.

Digitized by Google

Das aus dem Semicarbazon abgeschiedene Pinakolin bildet ein farbloses, leicht flüchtiges, camphertig riechendes Öl, das völlig konstant bei 130,6° siedet. $d_{20} = 0{,}8243$.

0,2260 g gaben 0,6123 CO_2 und 0,2540 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{14}O$	Gef.
C	73,7	73,9
H	12,3	12,6

Die Entscheidung zwischen den beiden für das Pinakolin in Betracht kommenden Formeln

I $(CH_3)_3C-CO-C_2H_5$ II $(CH_3)_2(C_2H_5)C-CO-CH_3$

war nach den vorliegenden physikalischen Daten unschwer zu treffen, da beide Ketone bereits eingehend beschrieben worden sind. Für das auf verschiedenen Wegen gewonnene Äthyltertiärbutylketon (I) wird der Siedepunkt zu 125—126°, die Dichte bei 20° zu 0,811 und der Schmelzpunkt des Semicarbazons zu 173—174° angegeben.[1]) Das Methyltertiäramylketon (II) ist von Wischnegradsky[2]) aus Dimethyläthylessigsäurechlorid und Zinkmethyl erhalten worden; es siedet nach seinen Angaben bei 131.5—132,5°, die Dichte beträgt 0,825 bei 21°. Es konnte danach nicht zweifelhaft sein, daß dem vorliegenden Pinakolin die Formel des *Methyltertiäramylketons* zuzuschreiben ist.

Um vollkommen sicher zu sein, wurde das Pinakolin der Oxydation mit Natriumhypobromit unterworfen und hierbei in glatter Weise *Dimethyläthylessigsäure* erhalten:

$$(CH_3)_2(C_2H_5)C-CO-CH_3 \rightarrow (CH_3)_2(C_2H_5)C-CO_2H\ .$$

Hierdurch ist die Konstitution des Pinakolins einwandfrei bewiesen.

19 g des Pinakolins werden mit einer aus 128 g Brom, 80 g Ätznatron und 800 ccm Wasser bereiteten

[1]) Diese Annalen **178**, 104 (1874); Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1906 (1900).

[2]) Diese Annalen **178**, 107 (1875).

Digitized by Google

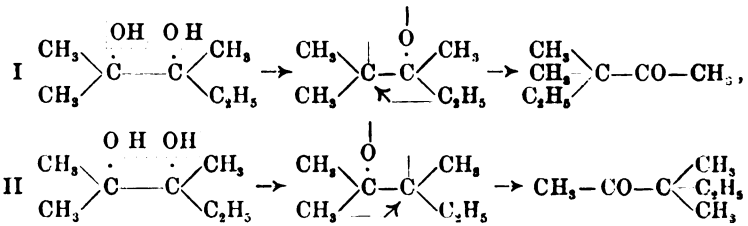
Lösung von Natriumhypobromit unter kräftigem Rühren auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Unter reichlicher Abscheidung von Tetrabromkohlenstoff und Bromoform ist die Reaktion nach etwa einer halben Stunde beendet. Die Isolierung der entstandenen Säure geschah in der bei der Oxydation des Äthyltertiäramylketons angegebenen Weise. Die Säure geht bei der Destillation einheitlich zwischen 185° und 186° über. Ausbeute 13 g. Sie erstarrt leicht beim Abkühlen und schmilzt bei −17°, zeigt also alle Eigenschaften der Dimethyläthylessigsäure.

Durch die Analyse des aus der Säure dargestellten Silbersalzes wird dieser Befund bestätigt.

0,2904 g gaben 0,1403 Ag.

	Ber. für $C_6H_{11}O_2Ag$.	Gef.
Ag	48,38	48,31

Die Entstehung des Methyltertiäramylketons aus dem Trimethyläthylglykol läßt eine zweifache Auslegung des Reaktionsverlaufs zu. Wie aus folgendem Umlagerungsschema ersichtlich

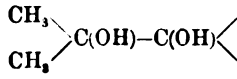


kann aus der Bildung des Methyltertiäramylketons ein Rückschluß auf die verschiedene Haftfestigkeit der Hydroxyle im Glykol nicht ohne weiteres gezogen werden. Die beim sym-Dimethyldiäthylglykol beobachtete größere Wanderungsleichtigkeit der Methylgruppe[1]) spricht im allgemeinen gegen den Reaktionsverlauf I. Danach würde die weiter oben abgeleitete Regel, wonach das der längeren Kette benachbarte Hydroxyl das stabilere ist, in diesem Fall nicht zutreffen.

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

3. *as-Dimethyldiphenylglykol*,

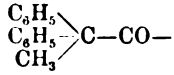


Dasselbe kann durch Umsetzung von α-Oxyisobuttersäureester mit Phenylmagnesiumbromid leicht und in vortrefflicher Ausbeute erhalten werden. Nachdem die vorliegenden Versuche bereits nahezu abgeschlossen waren, wurden wir auf eine Dissertation von R. Erdmann[1]) aufmerksam, der das as-Dimethyldiphenylglykol durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzilsäureester dargestellt und auf sein Verhalten bei der Pinakolinumlagerung untersucht hat. Der von uns eingeschlagene Weg, den neuerdings auch W. Parry[2]) zur Gewinnung des Glykols benutzt hat, scheint leichter zu einem einheitlichen Produkt zu führen. Wir beschränken uns in folgendem auf ganz kurze Angaben.

Aus 11,8 g α-Oxyisobuttersäureester (1 Mol.), 62,8 g Brombenzol (4 Mol.), 9,6 g Magnesium (4 Mol.) und insgesamt 200 ccm Äther erhält man 22 g as-Dimethyldiphenylglykol, entsprechend 91 Proz. der theoretisch berechneten Menge. Aus Ligroin krystallisiert es in feinen Nadeln vom Schmelzp. 91° (Erdmann 92°, Parry 89—89,5°).

Umlagerung des as-Dimethyldiphenylglykols:

1, 1, 1-Diphenylmethylaceton,



Die Umlagerung des as-Dimethyldiphenylglykols vollzieht sich am glattesten durch Eintragen in kalte konzentrierte Schwefelsäure, in der sich das Glykol mit dunkel rotgelber Farbe löst. Das durch Aufgießen der schwefelsauren Lösung auf Eis abgeschiedene Pinakolin

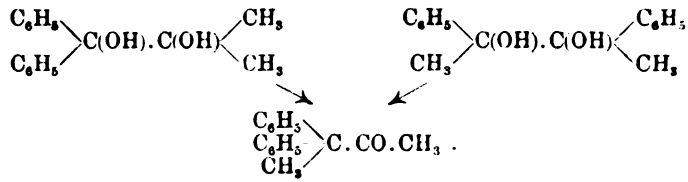
[1]) R. Erdmann, Beiträge zur Kenntnis der Pinakone und der Radikalwanderungen bei diesen. Rostock 1910.

[2]) Journ. chem. Soc. **99**, 1172 (1911).

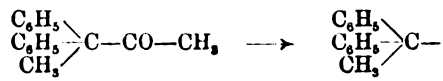
Digitized by Google

wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Durchsichtige Blättchen vom Schmelzp. 41° (Erdmann 41°)[1]; Siedep. 176° bei 16 mm Druck.

Das Pinakolin ist identisch mit dem von Thoerner und Zincke[2]) durch Umlagerung des Acetophenonpinakons (sym-Dimethyldiphenylglykols) erhaltenen sogenannten Acetophenonpinakolin:



Seine Konstitution ist von Thoerner und Zincke[3]) durch die Oxydation zur α,α-Diphenylpropionsäure mittelst Chromsäure bewiesen werden:

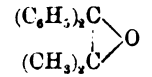


Der gleiche Abbau läßt sich, wie wir gefunden haben, weit glatter durch Erwärmen des Pinakolins mit Natriumhypobromitlösung erzielen.

2 g Pinakolin werden mit 80 ccm 5prozentiger Natriumhypobromitlösung 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei reichliche Abscheidung von Bromoform bzw. Tetrabromkohlenstoff erfolgt. Die aus der alkalischen Lösung mit schwefliger Säure abgeschiedene α,α-Diphenylpropionsäure (1,2 g) krystallisiert aus ver-

---

[1]) Parry (a. a. O.) hat zweifellos das gleiche Pinakolin beim Erhitzen des as-Dimethyldiphenylglykols mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhalten, formuliert es jedoch ohne besonderen Grund als Dimethyldiphenyläthylenoxyd:



Er findet den Schmelzp. 44—45°.

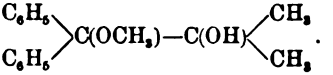
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1988 (1878).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1993 (1878).

Digitized by Google

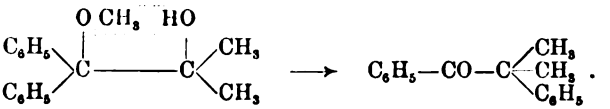
dünntem Alkohol in farnkrautartig verzweigten Blättchen vom Schmelzp. 174° (Thoerner und Zincke 173°).

as-Dimethyldiphenylglykol-monomethyläther,

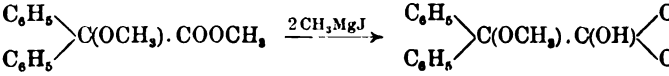


(Mitbearbeitet von *F. Kremers*.)

Wie bereits im theoretischen Teil eingehender erörtert, erschien es nicht ausgeschlossen, durch Alkoholabspaltung aus dem as-Dimethyldiphenylglykol-monomethyläther zu einem mit dem oben beschriebenen 1,1,1-Diphenylmethylaceton isomeren Pinakolin zu gelangen:



Zur Gewinnung des as-Dimethyldiphenylglykol-monomethyläthers gingen wir aus von der Diphenylbromessigsäure, die durch Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf Benzilsäure leicht zu erhalten ist. Beim Verestern dieser Säure entsteht unter gleichzeitigem Ersatz des außerordentlich reaktionsfähigen Bromatoms durch Methoxyl der Diphenylmethoxyessigester, der in glatter Weise durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid den as-Dimethyldiphenylglykol-monomethyläther liefert:



Darstellung der Diphenylbromessigsäure, $(C_6H_5)_2CBr.COOH$.[1])

90 g Benzilsäure werden in 250 ccm Eisessig suspendiert und bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt. Die Benzilsäure verschwindet allmählich, und an ihrer Stelle

[1]) Symons und Zincke [diese Annalen **171**, 131 (1873)] erhielten beim Bromieren von Diphenylessigsäure ein braunes Harz, in dem jedenfalls die Diphenylbromessigsäure enthalten war, da es beim Kochen mit Wasser Benzilsäure lieferte.

Digitized by Google

scheidet sich die Diphenylbromessigsäure in harten Krystallen ab. Nach zweitägigem Stehen im Eisschrank wird die Säure abgesogen und mit wenig Eisessig ausgewaschen. Ausbeute 70 g. Durch Krystallisation aus Chloroform-Petroläther erhält man sie in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 133—134°.

0,1652 g gaben 0,3502 CO_2 und 0,0603 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_2Br$	Gef.
C	57,7	57,8
H	3,8	4,1

Das Bromatom der Diphenylbromessigsäure ist auffallend locker gebunden und wird durch Einwirkung von Wasser, Alkohol usw. schon in der Kälte sofort durch die Gruppen OH, OR usw. ersetzt.[1])

Der durch Esterifizieren der Diphenylbromessigsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure entstehende *Diphenylmethoxyessigsäuremethylester*[2]), $(C_6H_5)_2C(OCH_3).COOCH_3$, bildet ein farbloses, dickflüssiges Öl vom Siedepunkt 191° unter 16 mm Druck. Bei längerem Stehen erstarrt er krystallinisch und schmilzt dann bei 29°. In allen organischen Lösungsmitteln, außer niedrig siedendem Petroläther, ist er sehr leicht löslich.

[1]) In der Hoffnung, zu einer bequemen Darstellungsmethode der Tetraphenylbernsteinsäure zu gelangen, wurden gleiche Gewichtsteile Diphenylbromessigsäure und Kupferbronze in Toluollösung etwa 1/2 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte annähernd gleiche Teile *Diphenylessigsäure* und *Tetraphenyläthylen*. Die Entstehung des Tetraphenyläthylens erinnert an den Zerfall der α-Brom-β,β-diphenylpropionsäure in HBr, CO_2 und Stilben (Zentralbl. **1905**, II, 1023). Der bei der Bildung des Tetraphenyläthylens frei werdende Wasserstoff wird zur Reduktion eines Teiles der Diphenylbromessigsäure zur Diphenylessigsäure verbraucht, so daß der gesamte Reaktionsverlauf durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:

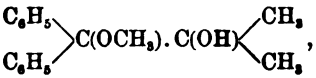
$$4(C_6H_5)_2CBrCO_2H + 4Cu =$$
$$2(C_6H_5)_2CHCO_2H + (C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5)_2 + 2Cu_2Br_2.$$

[2]) Derselbe ist kürzlich von H. Klinger [diese Annalen **390**, 372 (1912)] als nicht erstarrendes Öl vom Siedep.$_{19}$ 191—192° beschrieben worden.

Digitized by Google

Zur Darstellung des

as-Dimethyldiphenylglykol-monomethyläthers,



läßt man zu einer aus 156 g Jodmethyl, 27 g Magnesium und 300 ccm Äther bereiteten Lösung von Methylmagnesiumjodid (3 Mol.) eine Auflösung von 70 g Diphenylmethoxyessigsäuremethylester in 100 ccm Äther unter schwacher Kühlung einfließen. Die entstehende Magnesiumverbindung scheidet sich bisweilen in prachtvollen, großen, durchsichtigen Krystallen aus. Der nach dem Zersetzen derselben und Abdestillieren des Äthers hinterbleibende as-Dimethyldiphenylglykol-monomethyläther siedet unzersetzt bei 181—182° unter 16 mm Druck. Ausbeute 60 g. In reinem Zustande erstarrt der Äther leicht zu farblosen Prismen, die aus wenig niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert werden können. Schmelzpunkt 45—47°.

0,1656 g gaben 0,4842 CO_2 und 0,1229 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_2$	Gef.
C	79,7	79,7
H	7,8	8,3

Durch Eintragen des Äthers in die achtfache Menge eiskalter konz. Schwefelsäure und Aufgießen der dunkel rotgelben Lösung auf Eis erhält man das auch aus dem nichtmethylierten Glykol entstehende 1,1,1-Diphenylmethylaceton vom Schmelzp. 41°.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach.*

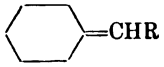
[Abhandlung CXIV.]

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

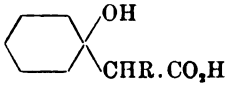
(Eingelaufen am 31. Januar 1913.)

Zur Kenntnis der ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffe.

Als Ausgangsmaterial für Herstellung der in der nächstfolgenden Abhandlung zu besprechenden cyclischen Ketone mußten einige einfach ungesättigte *Cyclohexene* beschafft werden. Über die Gewinnung derartiger Kohlenwasserstoffe habe ich früher schon eine Reihe von Mitteilungen gemacht[1]), aus denen hier nur kurz rekapituliert zu werden braucht, daß man *Cyclohexene* mit *semicyclischer* Bindung vom Typus



am sichersten erhalten kann, wenn man den nach dem Verfahren von Reformatzky bereiteten Oxysäuren



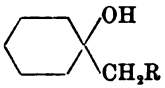
durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Wasser entzieht und gleichzeitig CO_2 abspaltet. Die so erhaltenen *semicyclischen* Kohlenwasserstoffe kann man durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure mehr oder weniger leicht zu ringungesättigten isomerisieren.

Da die unter diesen Bedingungen umlagernde Wirkung der Schwefelsäure festgestellt ist, war vorauszusehen, daß die nach der Methode von Grignard aus cyclischen

[1]) Diese Annalen **359**, 297 (1908); **365**, 255, 276 (1909).

Digitized by Google

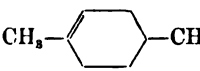
Ketonen erhältlichen tertiären Alkohole vom Typus



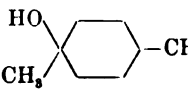
beim Erwärmen mit Schwefelsäure nicht semicyclische, sondern ganz vorwiegend *ringungesättigte* Kohlenwasserstoffe liefern würden. Daß das zutrifft, habe ich seinerzeit auch an einigen Beispielen festgestellt und damit bereits die Annahme von Sabatier berichtigt, der bei dieser Reaktion die Entstehung von Äthylenkohlenwasserstoffen annimmt. Neuerdings hat Auwers[1]) auf Grund seiner spektrochemischen Untersuchungen die Richtigkeit meiner diesbezüglichen Schlüsse bestätigt. Nur ist nie zu vergessen, daß man *absolut einheitliche* ungesättigte Kohlenwasserstoffe nach den synthetischen Methoden überhaupt nur in seltenen Fällen erhalten wird, da sich, wie ich schon wiederholt hervorhob[2]), bei deren Bildung (wo Isomeriemöglichkeit gegeben ist) zwischen den Isomeren ein Gleichgewicht einstellen wird, das nur unter günstigen Bedingungen sich ganz überwiegend nach einer Seite verschieben dürfte.

Nachstehend sollen zunächst einige dialkylierte Cyclohexene besprochen und dann bezüglich ihrer Eigenschaften verglichen werden. Bei diesen Versuchen hatte ich mich der geschickten und eifrigen Mitwirkung des Hrn. Dr. W. Volk zu erfreuen.

I. Δ^1-Dimethyl-(1,4)-cyclohexen,



Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem *1,4-Dimethyl-cyclohexanol-(1)*,



[1]) Diese Annalen **387**, 205 (1911).

[2]) Diese Annalen **374**, 232 (1910); **379**, 185 (1911).

Digitized by Google

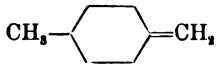
durch Wasserabspaltung hergestellt. Wenn man zu reinen Produkten gelangen will, ist es durchaus unzulässig, mit dem Grignard-Reagens das *käufliche* 1,4-Methylcyclohexanon in Umsetzung zu bringen, denn das Präparat enthält immer gewisse Mengen 1,4-Methylcyclohexanol, dessen Anwesenheit bei den folgenden Reaktionen die Reinheit der entstehenden Produkte sehr ungünstig beeinflußt. Es wurde daher immer von einem Methylhexanon ausgegangen, das durch das Semicarbazon hindurch ganz rein hergestellt war. Daraus erhält man bei der Umsetzung mit Magnesiumjodmethyl glatt den bei 169—171° siędenden, in der Vorlage sofort erstarrenden Alkohol $C_8H_{16}O$.

Zwecks Wasserabspaltung wurden je 20 g des tertiären Alkohols mit dem etwa vierfachen Volum verdünnter Schwefelsäure (auf 20 ccm konz. Säure 50 bis 60 ccm Wasser) $1^1/_4$—$1^1/_2$ Stunde gekocht und das Produkt dann mit Wasserdampf abgeblasen. Der mit dem Wasser übergegangene Kohlenwasserstoff wurde abgehoben und zur Entfernung noch beigemengten Alkohols mehrfach über metallischem Natrium destilliert. Mit einer Ausbeute von etwa 85 Proz. wurde ein Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften erhalten:

Siedep. 127—128°, $d_{19.5} = 0{,}8020$, $n_D = 1{,}4459$ bei 20°.

	Ber. für C_8H_{14}	Ger.
M	36,43	36,57

Es liegt also keinesfalls der Äthylenkohlenwasserstoff



vor, denn dies *1,4-Methylmethenhexan* hat, wie ich früher[1]) festgestellt habe, ganz andere Eigenschaften (siehe unten), es siedet 5° niedriger und hat eine geringere Dichte. Dagegen ist zu demselben Δ^1-Dimethyl-(1,4)-cyclohexen früher wohl Zelinsky gelangt, der den Kohlenwasserstoff aus dem Dimethyl-(1,4)-cyclohexanol-(1) durch Wasser-

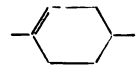
[1]) Diese Annalen **365**, 268 (1909).

Digitized by Google

abspaltung mittelst Oxalsäure herstellte und den Siedepunkt zu 128,5° angibt.[1]) Sabatier und Mailhe[2]) bewirkten die Wasserabspaltung aus demselben Material mit Chlorzink. Sie geben den Siedepunkt zu 125° an. Das ist aber zu niedrig, denn man bekommt bei Anwendung von Chlorzink als Wasser abspaltendem Mittel genau denselben Kohlenwasserstoff, wie bei Anwendung von Schwefelsäure, wie folgender Versuch zeigt. Dimethyl-(1,4)-cyclohexanol-(1) wurde $^1/_4$ Stunde mit Chlorzink auf 140° erhitzt. Der mit Wasserdampf abgeblasene, über Natrium destillierte Kohlenwasserstoff hat folgende Eigenschaften:

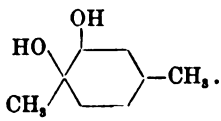
Siedep. 127—129°, $d_{20} = 0{,}8000$, $n_D = 1{,}4451$, $M = 36{,}60$.

Daß der aus dem tertiären Alkohol entstandene, bei 128° siedende Kohlenwasserstoff die Konstitution eines Δ^1-Dimethyl-(1,4)-hexens



besitzt und daß ihm nur unwesentliche Mengen eines Isomeren beigemengt sein können, geht aus dem Verhalten seiner Abwandlungsprodukte hervor.

Dioxy-(1,2)-dimethyl-(1,4)-cyclohexan,



Wird der eben beschriebene Kohlenwasserstoff mit 1 proz. Permanganatlösung bei 0° oxydiert und das Oxydationsprodukt in üblicher Weise verarbeitet, so gewinnt man dabei ein nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser bei 77° schmelzendes *Glykol*, $C_8H_{14}(OH)_2$.[3])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2632 (1908).

[2]) Zentralbl. **1905**, II, 483.

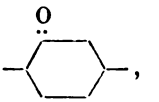
[3]) In den bei der Oxydation nicht verbrauchten, mit Wasserdampf abgeblasenen Kohlenwasserstoffanteilen findet sich eine kleine Menge eines *Ketons*, dessen *Semicarbazon* bei 212—214° schmilzt. Bei der Bildung dieses Ketons spielen voraussichtlich ähnliche Vor-

Digitized by Google

0,1228 g gaben 0,3011 CO_2 und 0,1209 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}(OH)_2$	Gef.
C	66,61	66,87
H	11,19	11,02

Wird dies Glykol mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so entsteht glatt *Dimethyl-(1,4)-cyclohexanon-(2)*,



wie in der nächsten Abhandlung näher besprochen werden wird. *Damit ist aber die Konstitution des bei 77° schmelzenden Glykols und die Lage der Äthylenbindung im Ausgangskohlenwasserstoff mit aller Sicherheit festgestellt.*

Zu demselben Glykol gelangt man übrigens auch auf einem anderen, für die Lage der Doppelbindung in dem Kohlenwasserstoff ebenso beweisenden Wege, den auf meine Veranlassung Hr. Dr. C. Ottmers eingeschlagen hat. Der Ausgangskohlenwasserstoff wurde in Eisessiglösung unter Abkühlung tropfenweise mit Brom versetzt, bis Gelbfärbung eintrat, das überschüssige Brom durch Zusatz von etwas schwefliger Säure fortgenommen und das Produkt mit Wasser ausgefällt. Es schlägt sich ein *Bibromid* als schweres Öl nieder. Dies Bromid wurde mit Soda gewaschen, dann in Eisessiglösung mit überschüssigem Silberacetat einige Stunden im Wasserbad digeriert, das gebildete Acetat in bekannter Weise isoliert, durch Erwärmen mit Kali verseift und das entstandene *Glykol* (nach Entfernung leicht flüchtiger Verunreinigungen durch Wasserdampf) auschloroformiert. Es erstarrte nach Verdunsten des Chloroforms bald, schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 77° und erwies sich als identisch mit dem durch Oxydation aus dem Kohlenwasserstoff erhaltenen.

---

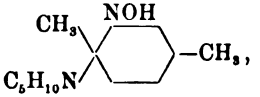
gänge eine Rolle, wie sie bei der Oxydation des Δ^1-Methylcyclohexens nachgewiesen wurden [diese Annalen **359**, 310 (1908); Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 145 (1909)].

Digitized by Google

Nitrosochlorid des Δ^1-Dimethyl-(1,4)-cyclohexens.

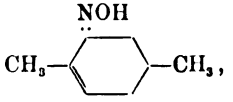
Der bei 128° siedende Kohlenwasserstoff C_8H_{14} wurde in Portionen zu 6 ccm in 10—12 ccm Eisessig gelöst unter Zusatz von 7,5 ccm frisch bereiteten Äthylnitrits. Zu der in einer Kältemischung gut gekühlten Lösung wurden unter beständigem Umschütteln 5 ccm konz. Salzsäure tropfenweise hinzugefügt. Anfangs tritt Gelbfärbung ein, die Farbe schlägt aber bald in grün, dann in blau um und schon ehe die Hälfte der erforderlichen Salzsäure eingetragen ist, beginnt sich Nitrosochlorid krystallinisch auszuscheiden. Zum Schluß setzt man der Masse noch etwa 10 ccm Alkohol hinzu und läßt noch einige Zeit in der Kältemischung stehen. Dann wird abgesaugt und die krystallinische Masse mit etwas Alkohol nachgewaschen. Die Ausbeute ist recht befriedigend. Man erhält aus 10 ccm Kohlenwasserstoff gegen 8 g Nitrosochlorid. Das rohe Präparat schmilzt bei 73—75°, aber schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton steigt der Schmelzpunkt auf 83—84°.

Das *Nitrosochlorid* ist *mit Wasserdampf leicht flüchtig.*[1]) Das daraus gewinnbare *Nitrolpiperidid*,



schmilzt bei 169—170°.

Durch Chlorwasserstoffabspaltung erhält man aus dem Nitrosochlorid das bei 92—93° schmelzende *Δ^6-Dimethyl-(1,4)-cyclohexenonoxim*,



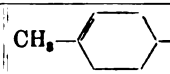
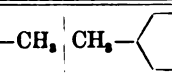
womit ein weiterer Beweis für die Konstitution des Aus-

[1]) Aus den Mutterlaugen von der Nitrosochloriddarstellung fällt Wasser ein, auch mit Wasserdampf flüchtiges, Nitrosochloridhaltiges Öl.

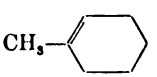
Digitized by Google

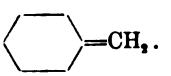
gangskohlenwasserstoffs erbracht ist. (Vgl. die folgende Abhandlung [CXV], Abschnitt II, 1.)

Die folgende Tabelle gibt einen Vergleich der wesentlich verschiedenen Eigenschaften der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe *Δ^1-Dimethyl-(1,4-)-cyclohexen* einerseits und *1,4-Methylmethencyclohexan* andererseits.

		
Siedepunkt	127—128°	122°
d	0,8020	0,7920
n_D	1,4459	1,4450
M (ber. 36,43)	36,57	36,96
Schmelzp. des durch Oxydation entstehenden Glykols, $C_8H_{14}(OH)_2$	77°	87°
Schmelzpunkt des Nitrolpiperidids aus dem Nitrosochlorid	169—170°	134—135°

Eine ganz ähnliche Siedepunktsdifferenz wie zwischen diesen beiden Kohlenwasserstoffen besteht zwischen den niederen Homologen, nämlich:


110,5—111,5°

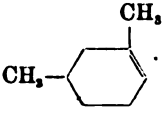

102—106°.

Der aus früheren Beobachtungen abgeleitete Satz, daß bei der Verschiebung der semicyclischen Bindung bei Kohlenwasserstoffen aus der Seitenkette in den Kern „gewöhnlich Erniedrigung des Siedepunkts eintritt“[1]), bedarf also einer Einschränkung, da bei den einfachen Methenkohlenwasserstoffen das Umgekehrte eintreten kann.

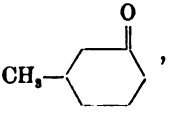
[1]) Wallach, Terpene und Campher, S. 172.

Digitized by Google

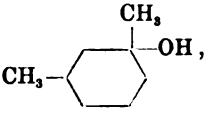
II. Δ^3-Dimethyl-(1,3)-cyclohexen (Tetrahydro-m-xylol),



Wenn man vom 1,3-Methylcyclohexanon,



ausgehend in bekannter Weise das 1,3-Dimethylcyclohexanol-(3),



bereitet, so kommt man natürlich zu verschiedenen Verbindungen, je nachdem man das *aktive* oder das *inaktive* Keton in Reaktion bringt. Von dem aktiven Methylhexanon (aus Pulegon) ausgehend, stellte Zelinsky[1]) einen tertiären Alkohol dar, den er in eine feste, bei 71—72° schmelzende und eine flüssige Modifikation zerlegen konnte. Geht man nun vom *inaktiven* 1,3-Methylhexanon aus, so erhält man nur flüssigen tertiären Alkohol.[2])

Für den vorliegenden Zweck war es in erster Linie erwünscht, *inaktive* Verbindungen zu erhalten.

Das unter 25 mm bei 86—87° siedende, beim Abkühlen nicht erstarrende, inaktive *1,3-Dimethylcyclohexanol-(3)* wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Der dabei gewonnene, über Natrium rektifizierte Kohlenwasserstoff zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 127,5—128,5°, $d_{21} = 0{,}8025$, $n_D = 1{,}4466$ bei 21°.

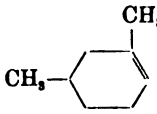
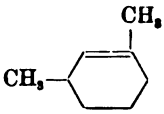
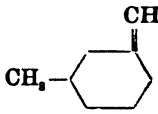
	Ber. für C_8H_{14}	Gef.
M	36,43	36,60

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2880 (1901); **35**, 2679 (1902).

[2]) Es wäre daher zu untersuchen, ob die von Zelinsky beobachtete flüssige Modifikation nicht nur durch Beimengungen inaktiver Substanz flüssig gehalten wird.

Digitized by Google

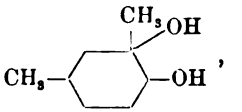
Es ist nicht anzunehmen, daß das Präparat, trotz seines guten Siedepunkts, völlig einheitlich ist. Aus dem angewandten Alkohol könnten bei der Wasserabspaltung drei Kohlenwasserstoffe entstehen, nämlich:

I  II  III 

Die Reaktion geht aber, wie aus dem Verhalten des gewonnenen Präparats folgt, vorzugsweise in der Richtung der Bildung des Kohlenwasserstoffs I, d. h. also *die Äthylenbindung zeigt unter den angegebenen Bedingungen keine besondere Neigung sich zwischen die beiden in meta-Stellung befindlichen Substituenten zu begeben*, oder in die Seitenkette zu gehen.

Das *Nitrosochlorid* des erhaltenen Kohlenwasserstoffs bildet sich *außerordentlich langsam*. Wenn man die Nitrosochloridbildung nach bekannter Methode eingeleitet hat, läßt man zweckmäßig die Flüssigkeit *mehrere Tage* an kühlem Ort stehen. Erst dann findet man das Nitrosochlorid krystallinisch abgeschieden. Mit Piperidin umgesetzt, bildet es leicht und glatt ein *Nitrolpiperidid*, das sich gut aus Alkohol umkrystallisieren läßt und bei 130—131° schmilzt.

Beweisend für die Natur des Kohlenwassserstoffs war das Resultat eines Oxydationsversuchs. Wenn man das Präparat in üblicher Weise mit 1 prozentiger Permanganatlösung behandelt, so erhält man ein bei 98—99° schmelzendes *Glykol*, das sich als *völlig identisch* erwies mit dem aus ganz anderem Ausgangsmaterial bereiteten Glykol

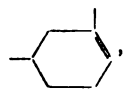


das bei der Wasserabspaltung *1,3-Dimethylcyclohexanon-(4)* liefert[1]), bezüglich dessen Konstitution ein Zweifel also nicht obwalten kann.

[1]) Diese Annalen 395, 83 (1913).

Digitized by Google

Der eben charakterisierte, aus i-1,3-Methylcyclohexanon aufgebaute Kohlenwasserstoff besteht also zum großen Teil aus *demselben Tetrahydro-m-xylol*,



das, wie ich neulich nachwies[1]), neben m-Xylol bei der durch Chlorzink oder durch Phosphorpentoxyd eingeleiteten Selbstkondensation des Methylheptenons auftritt. Nachdem nunmehr die physikalischen Eigenschaften dieses Tetrahydroxylols einigermaßen festgelegt sind, war zu versuchen, den Kohlenwasserstoff aus dem bei der Kondensation des Methylheptenons entstehenden Gemenge abzutrennen.

Da die Siedepunkte des *Tetrahydroxylols* und des *m-Xylols* um etwa 10° auseinanderliegen, so sollte man meinen, es hätte ein leichtes sein müssen, von vornherein zu erkennen, daß in dem aus Methylheptenon gewonnenen Produkt dies Gemisch vorliegt. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Es liegt nämlich hier ein außerordentlich lehrreicher Fall der gegenseitigen Siedepunktsbeeinflussung zweier Komponenten vor, die derart ist, daß man beim Arbeiten im gewöhnlichen Laboratoriumsmaßstab zu der Annahme kommt, man habe es mit einer einheitlichen Verbindung zu tun. Meine ersten Versuche mußten mit wenigen Gramm Substanz ausgeführt werden (mit Methylheptenon aus Cineolsäure), und der dabei gewonnene Kohlenwasserstoff siedet, wie ich angegeben habe, ziemlich gut von 132—134°, und Analyse, Dichte, Brechungsexponent geben Zahlen, die das Vorhandensein von ziemlich reinem *Dihydroxylol* vortäuschten. Nachdem Methylheptenon leicht zugänglich geworden war, haben andere Chemiker und wohl jedenfalls mit mehr Material als mir seinerzeit zu Gebote stand, meine Versuche wiederholt und bestätigt. Z. B. haben Auwers

[1]) Diese Annalen **395**, 79, 80 (1913).

Digitized by Google

und Eisenlohr[1]) für den aus Methylheptenon gewonnenen Kohlenwasserstoff bei verschiedenen Darstellungen die Siedepunkte gefunden:

133—134°, 133—135°, 132—135°

und auch auf Grund der sonst ermittelten Konstanten nicht daran gezweifelt, ein verhältnismäßig einheitliches Produkt unter Händen zu haben.

Nichtsdestoweniger läßt sich zeigen — falls man mit genügenden Materialmengen arbeitet und sich gut wirkender Dephlegmatoren bedient, — daß man aus dem durch Kondensation von Methylheptenon mit Chlorzink (oder Phosphorpentoxyd) erhältlichen Produkt *Tetrahydroxylol* von den oben angegebenen Eigenschaften herausdestillieren kann. Zu dem Zweck isoliert man zunächst durch ein- bis zweimalige gewöhnliche Destillation den zwischen 132—134° siedenden Hauptanteil[2]) des vorher mit Wasserdampf aus dem Reaktionsprodukt abgeblasenen Kohlenwasserstoffs, fraktioniert diesen dann aber weiter[3]) im Kolonnenapparat.

Bei Anwendung von etwa 50 g Rohkohlenwasserstoff gelang es, dabei eine erste Fraktion von folgenden Eigenschaften zu isolieren:

Siedep. 127—128°, $d_{21} = 0{,}8000$, $n_D = 1{,}4463$.

	Ber. für C_8H_{14}	Gef.
M	36,43	36,73

0,1642 g gaben 0,5266 CO_2 und 0,1902 H_2O.

	Ber. für C_8H_{14}	Gef.
C	87,19	87,47
H	12,81	12,96

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 832 (1910).

[2]) Vgl. diese Annalen **395**, 82 (1913).

[3]) Bei den neulich (a. a. O.) mitgeteilten Versuchen ist die Fraktionierung *absichtlich* nicht weitergetrieben, weil es darauf ankam, möglichst genau das Verhältnis zwischen gesättigtem und ungesättigtem Kohlenwasserstoff im Rohprodukt durch Oxydationsversuche zu ermitteln. Öfteres Fraktionieren würde wegen der damit verbundenen unvermeidlichen Verluste also unzweckmäßig gewesen sein.

Digitized by Google

Die Eigenschaften stimmen also mit den für das *synthetische* Tetrahydroxylol ermittelten und oben mitgeteilten ausreichend gut überein.

Außerdem gelang es auch, aus der eben erwähnten Fraktion ein Nitrosochlorid zu erhalten und aus diesem ein bei 130—131° schmelzendes *Nitrolpiperidid*, das beim Vermischen mit dem aus dem synthetischen Präparat dargestellten keine Schmelzpunktsdepression erlitt. Damit ist dem neulich schon geführten Beweis für die Entstehung von Tetrahydroxylol aus Methylheptenon ein weiterer hinzugefügt.

Es mag hier nun nochmals die neulich schon gestreifte Frage erörtert werden, ob bei der Selbstkondensation von Methylheptenon überhaupt *Dihydro*xylol entsteht. Bei Anwendung von Chlorzink oder Phosphorpentoxyd als Kondensationsmittel tritt dann dessen Menge gegen das vorhandene Tetrahydroxylol und Xylol jedenfalls so sehr zurück, daß an eine Isolierung wohl kaum zu denken ist. Man kann Methylheptenon aber bekanntlich auch in Berührung mit Schwefelsäure zur Kondensation bringen. Ein besonderes Verfahren dafür hat Verley[1]) ausgearbeitet und Harries und Neresheimer[2]) haben bei der Oxydation eines nach diesem Verfahren dargestellten Präparats mit Ozon Resultate erhalten, die auf Anwesenheit von *Dihydroxylol* hindeuten.[3]) Groß dürfte der Gehalt an diesem Kohlenwasserstoff in dem Präparat aber nicht gewesen sein.

Ich habe die Schwefelsäuremethode bei den neulich mitgeteilten Versuchen, die die Bildung von Tetrahydroxylol bei der Selbstkondensation des Methylheptenons dartun sollten, aus zwei Gründen nicht benutzt. 1. Weil bei der Reaktion auch sauerstoffhaltige Produkte gebildet werden können und 2. weil nach meinen Erfah-

[1]) Bull. Soc. chim. **17**, 180 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2849 (1906).

[3]) Auffallend ist immerhin der für das analysierte Ozonid um mehr als 1 Proz. zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt.

Digitized by Google

rungen bei derartigen Reaktionen eine *oxydierende Wirkung* der Schwefelsäure selten vermieden werden kann.[1]) Das trifft nun auch bei Benutzung der Verleyschen Vorschrift zu.

Wenn man Methylheptenon mit 75 prozentiger Schwefelsäure vermischt, so tritt Erwärmung und *reichliche Bildung von schwefliger Säure ein*, d. h. es greifen schwer kontrollierbare *sekundäre Reaktionen* Platz. Es war aber als möglich anzunehmen, daß der aus dem ursprünglich entstehenden Dihydroxylol leicht sich abspaltende Wasserstoff, der bei Anwendung von Chlorzink zur Reduktion des Kohlenwasserstoffs selbst verbraucht wird, bei Gegenwart von Schwefelsäure durch diese gewissermaßen abgefangen werden könnte, so daß das Gemisch dadurch *frei von Tetrahydroxylol* bleiben und reich an Dihydroxylol werden könnte.

Wie aus den Versuchen folgt, die ich gemeinsam mit Hrn. Dr. Ottmers angestellt habe, liegen die Verhältnisse aber augenscheinlich nicht so. Wenn man die leicht mit Wasserdämpfen flüchtigen, niedrig siedenden Anteile, die bei der Kondensation von Methylheptenon mit Schwefelsäure (nach dem angeführten Verfahren) entstehen, sorgfältig fraktioniert, so kann man leicht konstatieren, daß ein *Gemisch* vorliegt, in dem eine bedeudeutende Menge sowohl *Tetrahydroxylol* als auch *m-Xylol* enthalten ist. Allerdings fällt auf, daß aus dem nach dem Schwefelsäureverfahren gewonnenen Produkt auch bei sorgfältigem Fraktionieren *unterhalb* 130° siedende Anteile kaum abzuscheiden sind. Die niedrig siedenden Anteile stellten vielmehr ihren Siedepunkt schließlich sehr konstant zwischen 130—131° ein.

---

[1]) Es tritt fast immer *schweflige Säure* auf. Vgl. diese Annalen **275**, 106, 119 (1893); **315**, 296 (1901); **324**, 96 (1902); **360**, 43 (1908) und a. a. O., auch Wallach, Terpene und Campher S. 99. Gar nicht selten beobachtet man sogar die Bildung von *Schwefelwasserstoff*, wenn hydroaromatische Verbindungen selbst nur mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt werden.

Digitized by Google

Sowohl die von dieser Fraktion erhaltenen Konstanten als auch die Analysen deuten schon die Anwesenheit von *Tetrahydroxylol* an.

Gefunden wurde: $d_{21,5} = 0{,}819$, $n_D = 1{,}4601$.

	Ber. für C_8H_{14}	Gef.
M	36,43	36,79

0,1788 g gaben 0,5741 CO_2 und 0,1968 H_2O.

	Ber. für C_8H_{14}	Gef.
C	87,19	87,57
H	12,81	12,32

Das Präparat scheint allerdings noch xylolhaltig gewesen zu sein.

Mit voller Gewißheit zeigten aber die chemischen Reaktionen an, daß man es doch wesentlich mit dem einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff zu tun hat. Bei der gemäßigten Oxydation mit Permanganat ließ sich nämlich aus dem Material ein bei 98—99° schmelzendes *Glykol* gewinnen, das mit dem auf anderem Wege aus Tetrahydroxylol erhaltenen identisch war. Ferner ließ sich unter den oben erwähnten Bedingungen aus der zwischen 130—131° siedenden Fraktion in verhältnismäßig befriedigender Ausbeute ein sich nur langsam ausscheidendes *Nitrosochlorid* darstellen, dessen bei einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton sich in guten Krystallen abscheidende Anteile bei 118—119° schmolzen und bei der Umsetzung mit Piperidin ein bei 130—131° schmelzendes *Nitrolpiperidid* gaben, das sich als identisch mit dem Piperidid erwies, das aus synthetisch aus 1,3-Methylhexanon gewonnenem Tetrahydroxylol stammt.

Analyse des *Nitrolpiperidids*:

0,1569 g gaben 0,3997 CO_2 und 0,1534 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{24}N_2O$	Gef.
C	69,57	69,48
H	10,79	10,94

Endlich wurde aus einem Teil des Nitrosochlorids durch Erwärmen mit Natriumacetat in Eisessiglösung das Oxim des zugehörigen ungesättigten Ketons bereitet,

Digitized by Google

dieses mit Schwefelsäure zerlegt und das ungesättigte Keton nach Paal zum *gesättigten Keton* $C_8H_{14}O$ reduziert. Das Oxim dieses Ketons schmolz bei 97° und war identisch mit Dimethyl-(1,3)-cyclohexanon-(4)-oxim.

Durch alle diese Reaktionsfolgen ist sichergestellt, daß der zwischen 130—131° siedende, durch Kondensation von Methylheptenon mit Schwefelsäure entstehende Kohlenwasserstoffanteil reich an Tetrahydroxylol ist, wenn er auch noch Fremdbestandteile (vielleicht neben m-Xylol etwas Dihydro-m-xylol) enthält.

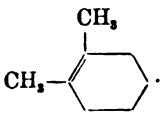
Die Anwesenheit bedeutender Mengen m-Xylol konnte in den oberhalb 137° siedenden Anteilen des Kohlenwasserstoffs nachgewiesen werden. Nachdem die darin enthaltenen ungesättigten Anteile durch Schütteln mit Permanganat im wesentlichen entfernt waren, hinterblieb ein Anteil von folgenden Eigenschaften:

Siedep. 138°, $d_{21} = 0{,}8550$, $n_D = 1{,}4909$.

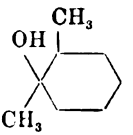
Damit ist die Anwesenheit von *Xylol* dargetan.

Aus dem Mitgeteilten folgt, daß es ganz unzulässig ist, das bei der Kondensation von Methylheptenon mit Schwefelsäure entstehende Produkt als ein Dihydro-m-xylol anzusprechen. Dieser Kohlenwasserstoff kann höchstens einen kleinen Bruchteil der Zusammensetzung des Präparats ausmachen.

III. Δ^1-Dimethyl-(1,2)-cyclohexen.



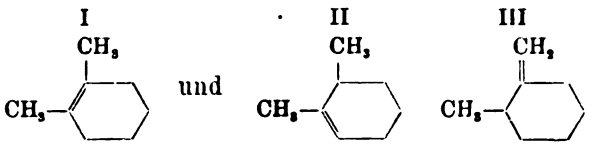
Wenn man den bekannten, aus 1,2-Methylcyclohexanon und Methylmagnesiumjodid leicht erhältlichen tertiären Alkohol[1])



[1]) Zentralbl. 1905 II, 483.

Digitized by Google

mit Wasser entziehenden Mitteln behandelt, so kann man theoretisch die Entstehung der Kohlenwasserstoffe:



erwarten. Der Versuch ist sowohl von Sabatier und Mailhe als auch von Zelinsky und Gorsky[1]) schon durchgeführt, ohne daß eine Konstitutionsbestimmung der erhaltenen Produkte vorliegt. Die Art des wasserabspaltenden Mittels, das man anwendet, scheint für den Verlauf der Reaktion ziemlich gleichgültig zu sein. Es bildet sich in der Hauptmenge immer ein Kohlenwasserstoff von sehr auffallenden Eigenschaften, der der Formel I entspricht. Das in dem tertiären Ausgangsalkohol enthaltene tertiär gebundene Wasserstoffatom wird zwecks Wasserbildung also ganz vorzugsweise herangezogen. Das ist an sich nicht auffallend, auffallender ist, daß die Ausbeuten weniger gut sind als in analogen Fällen.

Für die vorliegenden Versuche wurde die Wasserabspaltung aus dem Alkohol durch mehrstündiges Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt. Das gewonnene, durch mehrfache Destillation über Natrium gereinigte Präparat zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 135—137°, $d_{20} = 0{,}824$, $n_D = 1{,}4587$ bei 20°.

	Ber. für C_8H_{14}	Gef.
M	36,43	36,47

Das stimmt ziemlich gut mit den Angaben, die Zelinsky und Gorsky a. a. O. gemacht haben. Diese Forscher haben *Oxalsäure* als Wasser abspaltendes Mittel verwendet. Dagegen gibt Sabatier, der *Chlorzink* benützte, den Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs zu 132° und $d_0 = 0{,}8411$ an. Man kann sich aber davon überzeugen, daß, wenn man Chlorzink zur Wasserabspaltung verwendet, ein Kohlenwasserstoff entsteht, der alle oben

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2634 (1908).

Digitized by Google

angegebenen Eigenschaften besitzt. Sabatier hat den Siedepunkt eben, wie übrigens in *allen* in dieser Abhandlung herangezogenen Fällen, niedriger angegeben, was also wohl auf Thermometerdifferenz zurückgeführt werden darf.

Daß der Kohlenwasserstoff nun die oben angenommene ditertiäre Bindung (Formel I) besitzt, folgt aus seinem Verhalten gegen *Nitrosylchlorid.* Er bildet damit ein *tiefblaues* Öl, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, und nach einiger Zeit zu farblosen, campherartig riechenden Krystallen[1]) vom Schmelzp. 58—60° (nicht umkrystallisiert) erstarrt, die sich durch Clorwasserstoff entziehende Agenzien nicht in ein Oxim verwandeln lassen, was bei einem Nitrosochlorid aus einem Kohlenwasserstoff der Formel II oder III leicht möglich sein müßte, sondern NOCl abspalten. Bei der Oxydation mit verdünntem Permanganat erhält man aus dem Kohlenwasserstoff ein bei etwa 38—39° schmelzendes *Glykol.*

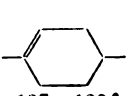
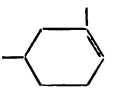
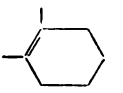
Brom wird in essigsaurer Lösung von dem Kohlenwassersoff unter Entstehung eines leicht erstarrenden, scheinbar leicht zersetzlichen, nach dem Umkrystallisieren aus Aceton unglatt bei 154—156° schmelzenden, an der Luft sehr flüchtigen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr löslichen *Bibromids* absorbiert.

Wie schon oben bemerkt wurde, sind die Eigenschaften des durch die ditertiäre Lage der Äthylenbindung ausgezeichneten Kohlenwasserstoffs sehr auffallend, was sofort hervortritt, wenn man damit die Eigenschaften der in dieser Abhandlung besprochenen Isomeren vergleicht. Das ermöglicht ein Blick auf die nebenstehende Tabelle:

Der Kohlenwasserstoff mit ditertiärer Bindung ist also durch einen merklich *höheren Siedepunkt, höhere Dichte* und *höheres Brechungsvermögen* vor den Isomeren ausgezeichnet.

[1]) Siehe Wallach, Terpene und Campher, S. 68.

Digitized by Google

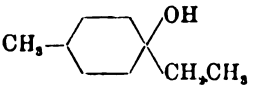
	Δ^1-Dimethyl-(1,4)-cyclohexen	Δ^3-Dimethyl-(1,3)-cyclohexen	Δ^1-Dimethyl-(1,2)-cyclohexen
			
Siedepunkt	127—128°	127,5—128,5°	135—137°
d	0,8020	0,8025	0,824
n_D	1,4459	1,4466	1,4587
M	36,57	36,60	36,47

Es läßt sich erwarten, daß analog gebaute Verbindungen ähnliche Abweichungen aufweisen werden und daß man das gegebenenfalls für Konstitutionsbestimmungen heranziehen kann.

IV. Δ^3-Methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexen,

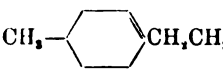
(Mitbearbeitet von *L. Augspurger.*)

Wenn man das aus 1,4-Methylhexanon und Magnesiumjodäthyl aufgebaute Methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexanol-(4)[1])

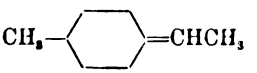


mit Wasser abspaltenden Agenzien behandelt, so scheint die Aussicht zu einheitlichem Kohlenwasserstoff zu gelangen, gering. Man wird vielmehr ein Gemisch von

I



und II



zu erwarten haben. Immerhin ist anzunehmen, daß die Entstehung von I sehr stark überwiegen wird, wenn man die Wasserabspaltung durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure einleitet. Die Versuche haben das auch bestätigt. Denn die Eigenschaften des früher darge-

[1]) Zentralbl. 1906 I, 1096.

Digitized by Google

stellten[1]) Kohlenwasserstoffs II weichen von denen des neu gewonnenen wesentlich ab.

Der aus obigem Carbinol beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Kohlenwasserstoff C_9H_{16} siedet nach dem Fraktionieren über Natrium in der Hauptmenge bei 153—154° und hat folgende Eigenschaften:

$d_{22} = 0{,}8145$, $n_D = 1{,}4514$, $M = 41{,}03$ (ber. 41,03).

Der Kohlenwasserstoff geht sehr leicht an Nitrosylchlorid. Das in reichlicher Ausbeute entstehende *Nitrosochlorid* $C_9H_{16}NOCl$ läßt sich in zwei stereoisomere Formen zerlegen, eine in Aceton und in Ligroin schwer lösliche und eine in diesen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche.

Die *schwer lösliche* Modifikation bildet bei langsamer Krystallisation aus Äther große, durchsichtige, schön ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 103—104°. Von Chloroform wird auch diese Substanz leicht in Lösung gebracht.

Die *leicht lösliche* Modifikation ist weniger leicht zu reinigen. Sie bildet kleine, bei 98—99° schmelzende Krystalle.

Beide Modifikationen liefern bei Umsetzungen dieselben Produkte, und zwar:

Durch Chlorwasserstoffabspaltug ein bei 59—60° schmelzendes *Oxim*, bei der Umsetzung mit Piperidin ein bei 134° schmelzendes *Nitrolpiperidid*.

Oxydiert man den Ausgangskohlenwasserstoff mit verdünntem Permanganat, so erhält man unter den bekannten Versuchsbedingungen ein *Glykol*[2]) vom Schmelzpunkt 76—77°.

0,1542 g gaben 0,3830 CO_2 und 0,1579 H_2O.

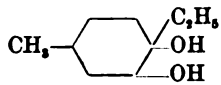
	Ber. für $C_9H_{18}O_2$	Gef.
C	68,29	67,86
H	11,48	11,46

[1]) Diese Annalen **360**, 52 (1908); **365**, 271 (1909); **374**, 202 (1910).

[2]) Dies Glykol wurde von Hrn. A. R. Albright gewonnen und analysiert.

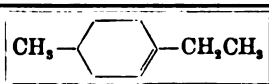
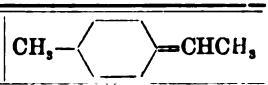
Digitized by Google

Die Konstitution des Glykols als *Methyl-(1)-äthyl-(4)-dioxy-(4,5)-cyclohexan*

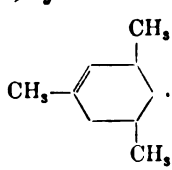


wurde durch Überführung in das *Methyl-(1)-äthyl-(4) cyclohexanon-(5)* festgelegt (s. die folgende Abhandlung).

Die Unterscheidungsmerkmale, die man für die beiden isomeren, oben erwähnten Kohlenwasserstoffe I und II. jetzt zu Gebote hat, kommen in der nachfolgenden Tabelle zum übersichtlichen Ausdruck.

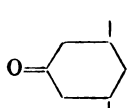
		
Siedepunkt	153—154°	152—153°
d	0,8145	0,8100
n_D	1,4514	1,4571
M (ber. 41,03)	41,03	41,69
Nitrosochlorid	103—104° und 98—99°	117—118° und 113—114°
Nitrolpiperidid	134°	119—120° „ 130—131°
Oxim	59—60	116—117°

V. Δ^1-Trimethyl-(1,3,5)-cyclohexen (Tetrahydromesitylen).



(Mitbearbeitet von *Hans Schlubach.*)

Um zu diesem Kohlenwasserstoff zu gelangen, von dem nur eine Modifikation (was die Lage der Äthylenbindung betrifft) möglich ist, wurde das Dimethyl-(1,3)-cyclohexanon-(5)[1])

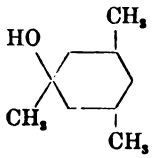


mit überschüssigem Magnesiumjodmethyl umgesetzt. Es

[1]) S. auch die folgende Abhandlung.

Digitized by Google

resultierte das *Trimethyl-(1,3,5)-cyclohexanol-(1)*



als eine bei 181° siedende Flüssigkeit.

0,1382 g gaben 0,3842 CO_2 und 0,1531 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}O$	Gef.
C	75,98	75,82
H	12,76	12,37

Der tertiäre Alkohol wurde 2 Stunden mit der zehnfachen Menge 50prozentiger Schwefelsäure gekocht, der entstandene Kohlenwasserstoff mit Dampf abgeblasen und über Natrium rektifiziert. Er zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 142,5—143,5°, $d_{21} = 0{,}7965$, $n_D = 1{,}4447$ bei 21°.

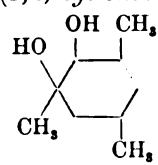
	Ber. für C_9H_{16}	Gef.
M	41,03	41,41

0,1308 g gaben 0,4072 CO_2 und 0,1520 H_2O.

	Ber. für C_9H_{16}	Gef.
C	87,1	86,88
H	12,9	13,00

Der Kohlenwasserstoff gibt ein Nitrosochlorid, das nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 134° schmilzt und mit Piperidin umgesetzt ein bei 122—123° schmelzendes *Nitrolpiperidid* liefert.

Bei der Oxydation mit kalter verdünnter Permanganatlösung erhält man aus dem Kohlenwasserstoff das *Trimethyl-(1,3,5)-dioxy-(1,2)-cyclohexan*



in Form bei 104° schmelzender, mit Wasserdämpfen flüchtiger Krystalle.

0,1270 g gaben 0,3165 CO_2 und 0,1265 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}O_2$	Gef.
C	68,30	67,97
H	11,47	11,15

Digitized by Google

Die stereomeren Isofenchocamphersäuren;

von *A. E. Sandelin.*

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingelaufen am 13. Januar 1913.)

Allgemeiner Teil.

Historisches.

Bertram und Helle[1]) führten D-l-Fenchen, aus D-Fenchon gewonnen, durch Eisessig und Schwefelsäure in einen Alkohol, $C_{10}H_{18}O$, l-Isofenchylalkohol, über. Durch Oxydation entstand daraus ein Keton, $C_{10}H_{16}O$, von Wallach[2]) l-Isofenchon genannt. Bei weiterer Oxydation dieses Ketons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt Wallach eine mit Camphersäure isomere Säure $C_{10}H_{16}O_4$, die Isofenchocamphersäure[3]), die linksdrehend war. Gleichzeitig wurde von Wallach auch der optische Antipode dieser l-Säure, die d-Isofenchocamphersäure, von L-Fenchon ausgehend, über d-Fenchylalkohol und d-Isofenchon dargestellt. Durch Zusammenmischen gleicher Teile der aktiven Säuren erhielt Wallach fernerhin die d,l-Isofenchocamphersäure.

Schon früher hatte Wallach[4]) aus dem L-d-Fenchen, das als Nebenprodukt bei der Synthese des β-Pinens aus Nopinon über die Nopinolessigsäure erhalten worden war, d-Isofenchocamphersäure dargestellt.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 61, 293 (1900).

[2]) Diese Annalen 362, 191—200 (1908).

[3]) Kondakow hat vielleicht die Isofenchocamphersäure in seinen Händen gehabt, denn er erwähnt, daß er bei der Oxydation von Isofenchylalkohol mit Chromsäuregemisch, außer Isofenchon, auch ein Keton, das wahrscheinlich Fenchocamphoron war, eine Säure und eine neutrale Substanz erhalten habe. Journ. prakt. Chem [2] 75, 544 (1907); 79, 279 (1909).

[4]) Diese Annalen 357, 49—59 (1907); 363, 1—19 (1908).

Digitized by Google

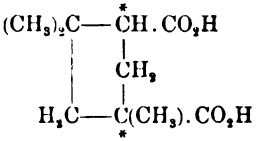
Außer D-l- und L-d-Fenchen gehen die durch dieselben Reaktionen oft gleichzeitig entstehenden D-d- und L-l-Fenchene auch in Isofenchylalkohol und Isofenchocamphersäure über, denn beim Erhitzen mit Schwefelsäure gibt das D-d-Fenchen D-l- und das L-l-Fenchen L-d-Fenchen, wie Wallach[1]) gefunden hat, und bei der Hydratation nach Bertram und Helle werden ja die Fenchene mit Eisessig und Schwefelsäure erwärmt.

Unabhängig von diesen Arbeiten hat Aschan[2]) von Cyclofenchen oder β-Pinolen ausgehend, durch dessen Hydratation nach Bertram und Helle d,l-Isofenchylalkohol und durch dessen Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung d,l-Isofenchocamphersäure erhalten, die sich als identisch mit der von Wallach durch Zusammenmischen erhaltenen Säure erwies.

Außer Cyclofenchen gibt das hieraus erhaltene Isopinen und das Cyclofenchen begleitende α-Pinolen, wie Aschan (a. a. O.) gefunden hat, d,l-Isofenchylalkohol.

Als Aschan diese d,l-Säure mit Acetylchlorid behandelte, erhielt er ein Anhydrid, welches beim Verseifen dieselbe Säure zurückbildete. Also war diese durch die Oxydation erhaltene Isofenchocamphersäure die cis-Form.

Durch den Abbau[3]) dieser cis-d,l-Isofenchocamphersäure zu einer Oxyisofenchocamphersäure und Verschmelzen derselben mit Kali zu $\alpha,\alpha,\alpha_1,\alpha_1$-Tetramethylglutarsäure und Ameisensäure hat Aschan folgende Formel für diese Isofenchocamphersäure festgestellt.



In dieser sind die mit Sternchen bezeichneten

[1]) Diese Annalen **302**, 377 (1898); **363**, 5 (1908).

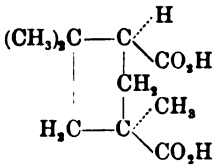
[2]) Diese Annalen **387**, 1—85 (1912).

[3]) Für die Einzelheiten dieser Untersuchung wird auf die Originalarbeit: diese Annalen **387**, 1—85 (1912) hingewiesen.

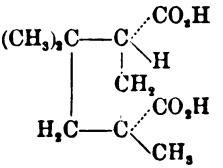
Digitized by Google

Kohlenstoffatome asymmetrisch. Gemäß der Theorie[1]) müßten von der Isofenchocamphersäure sechs stereomere Formen, nämlich vier optisch-aktive und zwei racemische existieren. Zwei aktive und eine inaktive müßten cis-, die drei übrigen trans-Formen sein.

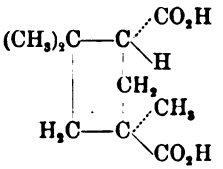
Die vier aktiven Säuren könnten durch die folgenden Formeln veranschaulicht werden:



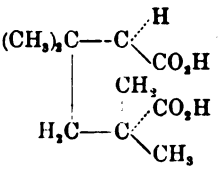
cis-d-Isofenchocamphersäure



cis-l-Isofenchocamphersäure



trans-d-Isofenchocamphersäure



trans-l-Isofenchocamphersäure

Was die cis-Säuren betrifft, so hat schon Wallach[2]) gefunden, daß diese zusammengemischt die inaktive cis-d,l-Säure geben, welche später von Aschan aus inaktivem Material dargestellt worden ist. Ebenso hat Aschan[3]) gefunden, daß sich die cis-d,l-Säure beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure zum Teil in die trans-d,l-Säure umlagert. Die optisch-aktiven trans-Säuren waren bei Beginn dieser Untersuchung noch nicht dargestellt.

Von den Säuren sind nur wenige Derivate bekannt. Von der cis-d,l-Säure hat Aschan[4]) das Anhydrid, die Anilsäure, den Diäthylester und eine Methylestersäure

[1]) Vgl. Aschan, Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe, Helsingfors (1895); Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3389 (1902); diese Annalen **316**, 196 (1901); Zentralbl. **1895**, II, 967.

[2]) Diese Annalen **362**, 191—200 (1908).

[3]) Diese Annalen **387**, 55 (1912).

[4]) Diese Annalen **387**, 53—55 (1912).

Digitized by Google

dargestellt. Semmler und Mayer[1]) scheinen außerdem den Dimethylester der cis-l-Säure dargestellt zu haben, obwohl sie dafür den befremdenden Namen Isofenchocarbonsäuredimethylester gebrauchen.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war die Darstellung der beiden unbekannten trans-Säuren durch die Methode von Aschan aus den von Wallach dargestellten cis-Säuren. Um die sterischen Verhältnisse bei der Isofenchocamphersäure klarzustellen und die verschiedenen Modifikationen derselben näher zu charakterisieren, habe ich eine größere Anzahl von Derivaten derselben, wie die Anhydride, Dimethylester, Methylestersäuren, Diäthylester, Äthylestersäuren, Dianilide, Diamide, Imide, Aminsäuren dargestellt und untersucht. Auch die Dissoziationskoeffizienten, das Leitvermögen und die Löslichkeit sind bei den Säuren bestimmt worden. Außerdem wurde auch das Drehungsvermögen der aktiven Substanzen festgestellt.

Die Ergebnisse.

Die experimentellen Einzelheiten sind bei den betreffenden Substanzen zu finden; hier folgen zunächst tabellarisch angeordnete Zusammenstellungen der Resultate.

a) *Die Isofenchocamphersäuren.*

	Schmelzpunkt	Lösl. in 100 g H_2O bei 25°	$[\alpha]_D$[2])	K	kryst. Form
cis-l-Säure	158—159°	1,412 g	− 14,54°	0,00492	Prismen
cis-d- „	158—159	1,409	+ 14,58°	0,00492	„
cis-d,l- „	174—175	0,224	± 0°	0,00491	Blätter
trans-l- „	149—150,5	0,458	− 4,16°	0,00421	Prismen
trans-d- „	149—150,5	0,460	+ 4,19°	0,00419	„
trans-d,l- „	173—174	0,180	± 0°	0,00420	Blätter

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2011—2012 (1911).

[2]) Falls nicht anders angegeben worden ist, so wurde die Drehung in alkoholischer Lösung bestimmt.

Digitized by Google

Wie zu erwarten war, hat das aktive Paar der cis- und der trans-Säuren, mit Ausnahme des Zeichens des Drehungsvermögens, dieselben physikalischen Eigenschaften.

Der Schmelzpunkt der racemischen Säuren ist höher und ihre Löslichkeit geringer als bei den aktiven. Die cis-Säuren schmelzen höher und sind weniger löslich als die trans-Säuren.

Das Drehungsvermögen ist durchgehend recht unbedeutend. Die Umlagerung der cis-Säure in die trans-Säure bewirkt keine Änderung des Vorzeichens der Drehung, sondern nur die Intensität nimmt ab.

Der Dissoziationskoeffizient ist, wie zu erwarten war, bei allen cis-Säuren gleich groß, ebenso bei den trans-Säuren, obgleich hier etwas kleiner.

Die cis-Säuren können in die trans-Säuren umgelagert werden und umgekehrt. Dies geschieht entweder durch Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure im Rohr, oder durch Verseifung der Dichloride der Säuren. Bei allen diesen Reaktionen werden die Säuren zu etwa gleichen Teilen umgelagert. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Temperatur 180 oder 200° beträgt.

Um die Isofenchocamphersäure (Trimethyl-3,5,5-cyclopentandicarbonsäure-1,3) mit der Cyclopentandicarbonsäure-1,3, Apocamphersäure (Dimethyl-2,2-cyclopentandicarbonsäure-1,3) und der Camphersäure (Trimethyl-2,2,3-cyclopentandicarbonsäure-1,3) vergleichen zu können, habe ich die folgende Tabelle (S. 290) zusammengestellt.

Bei allen diesen Cyclopentandicarbonsäuren-1,3 schmelzen die trans-Säuren niedriger. Die cis-Säuren sind in Wasser leichter löslich als die trans-Säuren, und von den cis- und trans-Säuren sind die aktiven Säuren durchgehend leichter löslich als die inaktiven. Der Dissoziationskoeffizient scheint abzunehmen, wenn in die Cyclopentandicarbonsäure Methylgruppen eintreten. Sämtliche trans-Säuren besitzen einen kleineren Dissoziationskoeffizienten als die cis-Säuren.

Digitized by Google

	Cis			
	Schmelzpunkt	Lösl. in 100 g H_2O	$[\alpha]_D$	K
Cyclopentandicarbonsäure-1,3 [1])	120—121,5°	leichter als trans	—	0,00536
Apocamphersäure [2])	203—204°	—	—	—
Camphersäure aktiv [3])	187°	6,94 [4])	± 47,8°	0,00229 [4])
Camphersäure inaktiv [3])	202—203°	0,239	± 0°	0,00229 [4])
Isofenchocamphersäure aktiv	158—159°	1,411	± 14,56°	0,00492
Isofenchocamphersäure inaktiv	174—175°	0,224	± 0°	0,00491

	Trans			
	Schmelzpunkt	Lösl. in 100 g H_2O	$[\alpha]_D$	K
Cyclopentandicarbonsäure-1,3 [1])	87—88,5°	weniger als cis	—	0,00504
Apocamphersäure [2])	190—191°	—	—	—
Camphersäure aktiv [3])	171—172°	0,337	± 47,1°	0,00174 [4])
Camphersäure inaktiv [3])	191°	0,203	± 0°	0,00174 [4])
Isofenchocamphersäure aktiv	149—150,5°	0,459	± 4,18°	0,00420
Isofenchocamphersäure inaktiv	173—174°	0,180	± 0°	0,00420

Sämtliche cis-Säuren werden ferner zu etwa 50 Proz. in die trans-Säuren umgelagert und umgekehrt.[5])

Daß die Isofenchocamphersäure dieselben Regelmäßigkeiten wie diese Cyclopentandicarbonsäuren-1,3 aufweist, ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Konstitutionsformel von Aschan.

[1]) Pospischill, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1953—1955 (1898).
[2]) Marsh und Gardner, Journ. chem. Soc. **69**, 77—80 (1896).
[3]) Aschan, Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe, Helsingfors 1895, 141—168.
[4]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1700—1701 (1896).
[5]) Aschan, Chemie der alicyklischen Verbindungen 1905, 386.

Digitized by Google

b) *Die Anhydride der cis-Isofenchocamphersäuren.*

Anhydrid der	Schmelzp.	$[\alpha]_D$ [1])
cis-l-Säure	98°	− 13,46°
cis-d- „	98°	+ 13,33°
cis-d,l- „	95—96°	—

Die Anhydride schmelzen folglich niedriger als die Säuren und drehen nur etwas schwächer als diese. Dies ist beachtenswert, denn gewöhnlich bemerkt man wegen des neuen Ringschlusses eine größere Veränderung. Die Anhydride der Isofenchocamphersäuren werden, im Gegensatz zu den Anhydriden der Camphersäuren, schon durch Wasser oder schwach alkalische Lösungen leicht gespalten.

c) *Die Dimethylester der Isofenchocamphersäuren.*

Ester der	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D	MR. ber.	MR. gef.	$[\alpha]_D$
cis-l-Säure	$253—255_{780}$°	1,0470	1,45388	58,72	58,64	−19,06°
cis-d- „	$253—255_{764}$	1,0484	1,45166	58,72	58,63	+19,17
cis-d,l- „	$252—253_{760}$	1,0490	1,45206	58,72	58,69	—
trans-l- „	$248—249_{757}$	1,0471	1,45186	58,72	58,59	+ 1,18
trans-d- „	$248—249_{757}$	1,0467	1,45267	58,72	58,66	− 1,14
trans-d,l- „	$247—248_{757}$	1,0448	1,45176	58,72	58,69	—

Die Dimethylester der cis-Säuren sieden 5—6° höher als die der trans-Säuren. Die Drehungsrichtung schlägt bei den Estern der trans-Säuren um, die Ester der cis-Säuren dagegen drehen ein wenig mehr als die Säuren. Der Geruch ist schwach und erinnert an den der Himbeeren.

Bemerkenswert ist die äußerst leichte Esterifizierbarkeit der Isofenchocamphersäuren, wobei zum größten Teil Neutralester und nur in kleinerer Menge Estersäure gebildet wird. Da die Konstitution der Camphersäure und der Isofenchocamphersäure bis auf die Lage der beiden Methylgruppen dieselbe ist, so darf man wohl annehmen, daß die beiden Methylgruppen in der Stellung

[1]) Benzollösung.

Digitized by Google

2,2 sozusagen das β-Carboxyl vor der Esterifizierung schützen. Die Camphersäuren geben nämlich ihrerseits beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure beinahe nur α-Estersäure. In der Isofenchocamphersäure scheint dagegen diese verzögernde Einwirkung nicht vorhanden zu sein. Die Bildung von hauptsächlich Neutralestern ist bekanntlich für solche Säuren charakteristisch, bei denen die Carboxylgruppen symmetrisch angeordnet sind, z. B. die Apocamphersäure, die nach **Bredt**[1] hauptsächlich Neutralester liefert.

Außerdem verhalten sich die beiden Carboxylgruppen beim Verseifen des Neutralesters nicht besonders verschieden, denn hierbei wird nicht nur β-Estersäure, sondern auch Isofenchocamphersäure gebildet.

d) *Die Diäthylester der Isofenchocamphersäuren.*

Ester der	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D	MR. ber.	MR. gef.	$[\alpha]_D$
cis-l-Säure	$270-272_{780}{}^0$	1,0073	1,44926	67,96	67,82	$-11,16^\circ$
cis-d- „	$269-271_{764}$	1,0067	1,44856	67,96	67,94	$+11,52$
cis-d,l- „ [2])	267—268	1,0054	1,44626	67,96	67,97	—
trans-l- „	$266-267_{750}$	1,0053	1,44646	67,96	68,02	+ 0,99
trans-d- „	$266-267_{750}$	1,0057	1,44656	67,96	67,79	− 1,05
trans-d,l- „	$264-265_{750}$	1,0035	1,44576	67,96	67,83	—

Das Drehungsvermögen der Ester ist kleiner als das der Säuren und das der Methylester. Bei den trans-Estern schlägt das Zeichen des Drehungsvermögens um.

e) *Die Dianilide der Isofenchocamphersäuren.*

Dianilid der	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
cis-l-Säure	184—185°	− 26,53°
cis-d- „	184—185	+ 26,26
cis-d,l- „	142—144	—
trans-l- „	190—191	+ 20,69
trans-d- „	190—191	− 20,30
trans-d,l- „	185—187	—

[1]) Chem.-Zeitung 20, 843 (1896).

[2]) Nach Aschan, diese Annalen 387, 54—55 (1912).

Digitized by Google

Die trans-Dianilide schmelzen höher als die cis-, die racemischen niedriger als die aktiven. Die trans-l-Säure gibt ein rechtsdrehendes, die trans-d-Säure ein linksdrehendes Dianilid. Die Anilide drehen stärker wie die Säuren.

Bemerkenswert ist, daß beim Ersatz von Cl in dem Dichlorid der Säure durch C_6H_5NH nur eines der beiden geometrischen isomeren Anilide gebildet wird. Ersetzt man dagegen Cl durch OH, so erhält man nebeneinander cis- und trans-Isofenchocamphersäure. Ebenso verhalten sich bekanntlich die Camphersäuren und ihre Dianilide.[1])

f) *Die Imide der cis-Isofenchocamphersäuren.*

Imid der	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
cis-l-Säure	120—121°	+ 12,67°
cis-d- „	120—121	− 12,73
cis-d,l- „	122—123	—

Bei den Imiden bewirkt die neue Ringschließung eine größere Änderung des Drehungsvermögens.

g) *Die Diamide der trans-Isofenchocamphersäuren.*

Diamid der	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
trans-l-Säure	95— 97°	+ 6,37°
trans-d- „	95— 96	− 6,18
trans-d,l- „	202—204	—

Es gelang mir nicht von den cis-Säuren Diamide darzustellen. Die aktiven trans-Diamide krystallisieren mit einem Molekül Krystallwasser, das racemische Diamid ist krystallwasserfrei.

h) *Die α- und β-Aminsäuren der Isofenchocamphersäuren.*

Die Existenz zweier Reihen Aminsäuren beweist, daß die beiden Carboxyle unsymmetrisch angeordnet sind, wie die Konstitutionsformel verlangt. Die α-Aminsäuren

[1]) Marsh, Chem. News 60, 307—309 (1889). Aschan, Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe 1895, 149—169.

Digitized by Google

werden schon durch siedendes Wasser teilweise verseift, die β-Aminsäuren sind beständiger. Der Schmelzpunkt der α-Aminsäuren liegt höher als der der β-Aminsäuren, und bei den cis-Aminsäuren höher als bei den trans-Verbindungen. Die racemischen Aminsäuren, ausgenommen die cis-d,l-β-Aminsäure, schmelzen niedriger als die aktiven Säuren. Das Drehungsvermögen der cis-Aminsäuren ist kleiner, daß der trans-Aminsäuren größer als bei den entsprechenden Isofenchocamphersäuren.

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
α-Aminsäure der cis-l-Säure	220°	− 11,18°
„ „ cis-d- „	220	+ 10,99
„ „ cis-d,l- „	208	—
„ „ trans-l- „	210—211°	− 7,94
„ „ trans-d- „	210—211	+ 7,98
„ „ trans-d,l- „	205°	—
β-Aminsäure der cis-l-Säure	180—181°	− 8,75°
„ „ cis-d- „	180—181	+ 8,91
„ „ cis-d,l- „	194—195	—
„ „ trans-l- „	179—180	− 9,57
„ „ trans-d- „	179—180	+ 9,71
„ „ trans-d,l- „	155—156[1])	—

Wie hieraus ersichtlich, zeigen als optische Antipoden die beiden aktiven cis-Säuren bis auf das Zeichen des Drehungsvermögens dieselben physikalischen Eigenschaften. Chemisch verhalten sie sich ähnlich. Dasselbe gilt von den aktiven trans-Säuren, deren Natur als trans-Säuren auch daraus hervorgeht, daß sie keine Anhydride geben. Die Möglichkeit, die Säuren umzulagern, beweist weiter, daß die cis- und trans-Säuren geometrisch isomer sind. Die beiden inaktiven Säuren erhielt ich durch Zusammenmischen der entsprechenden aktiven Säuren und die racemische cis-Säure wird auch aus inaktivem Material durch ähnliche Reaktionen wie die aktiven cis-

[1]) Die Krystallchloroform enthaltende β-Aminsäure schmilzt bei 151—152°.

Digitized by Google

Säuren erhalten, die racemische trans-Säure wieder kann durch Umlagerung aus der cis-Säure erhalten werden, ganz ähnlich wie bei den aktiven Säuren. Die inaktiven Säuren selbst, sowie ihre Derivate, welche auch durch gleichartige Reaktionen wie die aktiven Derivate erhalten werden können, zeigen durchgehend dieselben chemischen Eigenschaften wie die aktiven. Es erhellt hieraus, daß die inaktiven Säuren wirkliche racemische[1]) Formen darstellen. Die inaktiven Säuren lassen sich ineinander umlagern, so daß auch diese beiden geometrisch isomer sind. Es existieren also alle sechs Formen, die sich, wie oben dargelegt, erwarten lassen.

Experimenteller Teil.

1. Die cis-Säuren.

1. Die cis-l-Isofenchocamphersäure.

Die Darstellung dieser Säure wurde hauptsächlich nach den Vorschriften von Wallach, Bertram und Helle sowie Aschans ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial diente D-Fenchon, zum kleineren Teil auch D-l-Fenchylalkohol. Der Firma Schimmel & Co. spreche ich meinen besten Dank aus für die freundliche Überlassung dieser Präparate.

Die physikalischen Konstanten dieses D-Fenchons waren:

Siedep. 190—195°; $d_4^{20} = 0{,}9442$; $n_D^{17} = 1{,}46465$; MR. ber. 43,99; MR. gef. 44,40; $\alpha_D^{17} = +29{,}82°$ (5 cm); $[\alpha]_D^{17} = +63{,}01°$.[2])

[1]) Werner, Lehrbuch der Stereochemie 1904, 56.

[2]) Diese physikalischen Konstanten für die Zwischenprodukte bei der Darstellung der Säuren beziehen sich nicht auf absolut reines Material, denn die Fenchone enthalten ja stets Campher. Die Reinigung des Fenchons wurde unterlassen, denn bei der Oxydation des Isofenchylalkohols, mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung in der Kälte, zu Isofenchocamphersäure wird der Campher nicht angegriffen.

d ist stets in dieser Abhandlung bei 20° bestimmt und auf Wasser von 4° berechnet und auf die Temperatur, bei welcher n_D

Digitized by Google

Das Fenchon wurde nach den Angaben Wallachs[1]) zu D-l-Fenchylalkohol reduziert. Der Alkohol siedete bei 199—202°. Siedep.$_{12}$ 88°. Schmelzp. 43—45°. In einer 9,9 prozentigen Alkohollösung zeigte sich $[\alpha]_D^{15} = -12{,}94°$.[2]) Bei erneuten Darstellungen schwankten die Werte für $[\alpha]_D$ ein wenig. Der Alkohol wurde nach den Angaben von Bertram und Helle[3]) in Fenchylchlorid übergeführt. Das so gewonnene Fenchylchlorid wurde sofort zu einem gleichen Gewichtsteil o-Toluidin gegossen. Nach 1—1½ Stunde wurde der Kohlenwasserstoff langsam abdestilliert, bis das Thermometer 197° zeigte. Das Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure und nachher mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und rektifiziert. Diese Methode zur HCl-Abspaltung wird seit längerer Zeit im hiesigen Laboratorium angewandt und hat sich gut bewährt.

Die HCl-Abspaltung mit Chinolin nach Bertram und Helle[4]) ergab stets einen höher siedenden Anteil,

---

und α_D bestimmt wurden, mit der Brühlschen Korrektion 0,0008 pro Grad umgerechnet.

Über die Konstanten des D-Fenchons vgl. Wallach, diese Annalen **263**, 131 (1891); **362**, 195 (1908); Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1896**, 71. Gardner und Cockburn, Journ. chem. Soc. **71**, 1157 (1897); **73**, 275 (1898). Kondakow und Lutschinin, Journ. f. prakt. Chem. [2] **62**, 2—3 (1900). Tschugaeff, Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 472 (1911). Eijkman, Zentralbl. **1911**, II, 1030, ref. aus Chemisch Weekblad **8**, 651—677. Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 298 (1900).

[1]) Diese Annalen **263**, 143 (1891).

[2]) Vgl. Wallach, diese Annalen **263**, 145 (1891); **284**, 331 (1898). Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 295 (1900). Kondakow und Lutschinin, Journ. f. prakt. Chem. [2] **62**, 3—5 (1900). Kondakow und Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chem. [2] **75**, 536—537 (1907). Tschugaeff, Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 471 (1911). Blumann und Zeitschel, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2701 (1909). Gardner und Cockburn, Journ. chem. Soc. **73**, 276 (1898).

[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 298 (1900).

[4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 299 (1900).

Digitized by Google

der stark chlorhaltig war.[1]) Auch der mit o-Toluidin dargestellte rohe Kohlenwasserstoff enthielt etwas Chlor, aber weniger als unter Anwendung von Chinolin.

Bei der Destillation des Kohlenwasserstoffs wurde stets ein recht beträchtlicher unterhalb 150° siedender Anteil gewonnen. Ähnliche niedrig siedende Fenchene haben früher Kondakow und Lutschinin[2]) erhalten, nämlich bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Fenchylchlorid, -jodid und -bromid. Auch Tschugaeff[3]) hat einen zwischen 147,5—149,5 siedenden Kohlenwasserstoff bei der Destillation des Methylesters der Fenchylxanthogensäure in den Händen gehabt.

Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff mit dem Siedepunkt 150—165° betrug 45 Proz. der Theorie. Von Kohlenwasserstoffen mit dem Siedep. 130—150°[4]) wurden 12 Proz. erhalten.

Die physikalischen Konstanten der angewandten Fraktion 150—165° waren: $d_4^{20} = 0{,}8664$; $n_D^{19} = 1{,}46731$; MR. ber. 43,51, MR. gef. 43,57; $\alpha_D^{19} = -5{,}31°$ (5 cm); $[\alpha]_D^{19} = -12{,}25°$.

Bei erneuter Darstellung wurde gefunden: $d_4^{20} = 0{,}8675$; $\alpha_D^{16} = +20{,}26°$ (1 dm); $[\alpha]_D^{16} = +23{,}27°$.[5])

Die Werte für $[\alpha]_D$ schwanken beträchtlich. Wallach[6]) hat gefunden, daß je nach den Reaktionsbedin-

[1]) Schwer zersetzbare Fenchylchloride haben schon Kondakow und Schindelmeiser wahrgenommen. Journ. f. prakt. Chem. [2] **68**, 105—108 (1903).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **62**, 9—30 (1900); Chem.-Ztg. **25**, 131—132 (1901).

[3]) Chem.-Ztg. **24**, 542 (1900).

[4]) Über die Bestandteile dieser Fraktion vgl. Aschan, diese Annalen **387**, 27 (1912).

[5]) Vgl. Wallach, diese Annalen **263**, 150 (1891); **300**, 313 (1898); **302**, 377 (1898); **362**, 180—181 (1908). Gardner und Cockburn, Journ. chem. Soc. **73**, 276—277 (1898). Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 299 (1900). Kondakow und Lutschinin, Journ. f. prakt. Chem. [2] **62**, 10—27 (1900); Chem.-Ztg. **25**, 131—132 (1901). Kondakow und Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chem. [2] **68**, 108 (1903).

[6]) Diese Annalen **302**, 371—387 (1898); **315**, 279—303 (1901).

Digitized by Google

gungen D-l- oder D-d-Fenchene entstehen. Beide geben aber bei der Hydratation denselben Isofenchylalkohol.

Die Fraktion 150—165° wurde dann nach der Methode von Bertram und Helle[1]) auf Isofenchylacetat verarbeitet, doch wurde die Zeit auf 10 Stunden verlängert, denn die Ausbeute wurde dadurch etwas verbessert. Das Rohacetat wurde ohne Reinigung mit alkoholischer Kalilauge verseift. Der daraus erhaltene Isofenchylalkohol siedete bei 202—203°. Siedep.$_9$ 82°. Schmelzp. 57°, bei erneuter Darstellung 61°. $[\alpha]_D^{10,5} = -7{,}01°$ (17,5 proz. Alkohollösung); $[\alpha]_D^{20} = -8{,}58°$ (15 proz. Alkohollösung) bei einem später dargestellten Isofenchylalkohol.[2]) Die beiden Bestimmungen beziehen sich auf den von flüssigen Bestandteilen nicht befreiten Alkohol.[3])

Im Durchschnitt wurden 92 Proz. der Theorie einmal destillierten Isofenchylalkohols gewonnen.[4])

Dieser Isofenchylalkohol wurde ohne weitere Reinigung nach der Vorschrift Aschans[5]) mit Kaliumpermanganat zu Isofenchocamphersäure oxydiert.

Nach zweimaliger Umkrystallisation aus Wasser war die ausgefällte Säure rein; schmale Prismen vom Schmelzpunkt 158—159°.[6])

Die Ausbeute beträgt 45 Proz. der Theorie. Wallach[6]) erhielt die Säure in quantitativer Ausbeute, er

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 293 (1900).

[2]) Vgl. Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 301 (1900). Wallach, diese Annalen **315**, 282 (1901); **362**, 191 bis 192 (1908).

[3]) Der Isofenchylalkohol ist stets von etwas flüssigem Alkohol begleitet. Über die Natur dieses Alkohols vgl. man die Arbeiten von Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 302 (1900). Wallach, diese Annalen **362**, 192 (1908). Kondakow, Journ. f. prakt. Chem. [2] **75**, 544 (1907) und Aschan, diese Annalen **387**, 46 (1912). Diese Untersuchung beweist, daß hier zum Teil Fenchylalkohol vorliegt.

[4]) Wallach erhielt 60 Proz. des Fenchens als festen Isofenchylalkohol. Diese Annalen **362**, 192 (1908).

[5]) Diese Annalen **387**, 50 (1912).

[6]) Diese Annalen **362**, 196 (1908).

Digitized by Google

ist aber von ganz reinem, festem Alkohol ausgegangen, Aschan[1]) hat aus 25 g Isofenchylalkohol 16—18 g d,l-Säure erhalten.

0,1438 g gaben 0,3149 CO_2 und 0,1030 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	59,96	59,72
H	8,06	8,02

0,1008 g der Säure verbrauchten 0,0407 NaOH. Ber. für $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ 0,0404.[2])

Drehungsvermögen: S = 1,5436 g; L (Alkohol) = 15,0958 g; p = 9,275; d_4^{20} = 0,8165; l = 2 dm; $\alpha_D^{21} = -2{,}20°$; $[\alpha]_D^{21} = -14{,}54°$.

Wallach[3]) gibt an: $[\alpha]_D = -12{,}75°$ in 2,603 proz. ätherischer Lösung.

Die Löslichkeit der Säure beträgt bei 25° 1,412 g in 100 g Wasser. Das *Leitvermögen* wurde bei 25° in einem Kohlrauschschen Gefäß für schwache Elektrolyten bestimmt. Die Leitfähigkeit des Wassers betrug $4{,}0^{-6}$. Der halbe Wert ist abgezogen. Für $\mu\infty$ wurde der von Ostwald[4]) für die Camphersäuren gefundene Wert 352 angewandt.

v	$l \times 10^6$	μ	100 k
64	299,4	19,16	0,00490
128	209,7	26,84	0,00492
256	146,3	37,45	0.00495
512	100,8	51,61	0,00492
∞	—	352	—

$K = 0{,}00492$

Das *Anhydrid der cis-l-Isofenchocamphersäure* wurde wie das von Aschan[5]) dargestellte Anhydrid der cis-d,

[1]) Diese Annalen **387**, 50—51 (1912).

[2]) Hier, sowohl wie auch bei den späteren Titrierungen war die Lauge 0,1720 n. Die Säuren wurden in Wasser, die Ester- und Aminsäuren in Alkohol gelöst, titriert.

[3]) Diese Annalen **362**, 197 (1908). Hier scheint ein Rechenfehler vorzuliegen, denn rechnet man mit den von Wallach angegebenen Zahlen, so erhält man $[\alpha]_D = -13{,}05°$.

[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 402 (1889).

[5]) Diese Annalen **387**, 53 (1912).

Digitized by Google

l-Isofenchocamphersäure gewonnen. Es löst sich leicht in der Kälte in Äther, etwas weniger in Alkohol und in Essigsäure. In dieser, sowie in Tetrachlormethan, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es beim Kochen leicht löslich. Es wird am besten aus wenig Alkohol oder Petroläther, worin es ziemlich schwerlöslich ist, umkrystallisiert. Bei der Anwendung von Alkohol muß vorsichtig erwärmt werden, denn das Anhydrid wird leicht esterifiziert. Krystallisiert man aus Petroläther, so läßt man am besten einen Teil des Lösungsmittels verdampfen. Die Krystalle sind gewöhnlich schmale Prismen. Das Anhydrid ist mit Wasserdämpfen flüchtig und riecht stechend senfölartig. Schmelzp. 98°.

Wird es in Kalilauge aufgelöst, so erhält man die Ausgangssäure zurück. Dies, sowie die Bildung des Anhydrides zeigen, daß diese Säure die cis-Form darstellt.

0,1486 g gaben 0,3595 CO_2 und 0,1018 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$	Gef.
C	65,89	65,98
H	7,75	7,67

S = 0,4416 g; L (Benzol) = 5,8794 g; p = 6,986; d_4^{20} = 0,8925; l = 1 dm; α_D^{19} = − 0,84°; $[\alpha]_D^{19}$ = − 13,46°.

Der *Dimethylester* scheint von Semmler und Mayer[1]) dargestellt und untersucht zu sein.

Isofenchocamphersäure wird beim Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure sehr leicht esterifiziert und liefert hauptsächlich den Neutralester. 8 g Säure, mit 32 g Methylalkohol und 4 ccm Schwefelsäure während 3 Stunden gekocht, gaben 87 Proz. der Theorie an reinem Dimethylester und nur 9 Proz. Estersäure. 6 g Säure, 32 g Alkohol und 3 ccm Schwefelsäure, 4 Stunden lang gekocht, gaben 88 Proz. Neutralester und 5 Proz. Estersäure. Verfährt man nach der Methode, die Noyes und Knight[2]) zur Darstellung des Methylesters

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2011—2012 (1911). Bei der Mol.-Refr. sind ber. und gef. wahrscheinlich verwechselt worden.

[2]) Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 1671 (1910).

Digitized by Google

der l-Isocamphersäure anwandten, die ihnen 95 Proz. *sauren* Ester lieferte, so werden aus der Isofenchocamphersäure 72 Proz. Dimethylester und 21 Proz. Estersäure gewonnen, letztere ist also viel leichter esterifizierbar. Auch Wegscheider[1]) hat bei zweistündigem Kochen von 10 g d-Camphersäure mit 20 g Alkohol und 5 ccm Schwefelsäure 35 Proz. Dimethylester und 50 Proz. Estersäure erhalten.

Die Estersäure und der Neutralester wurden wie üblich mittelst Sodalösung getrennt.

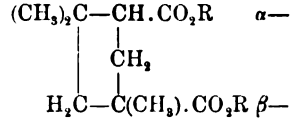
Der *Dimethylester* siedete bei 253—255° (780 mm) und stellt, wie auch die anderen Dimethylester, ein farbloses Öl dar, das schwach, jedoch weniger ausgeprägt als der Diäthylester nach Himbeeren riecht.

0,1794 g gaben 0,4170 CO_2 und 0,1394 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_4$	Gef.
C	63,11	63,39
H	8,84	8,70

$d_4^{20} = 1{,}0470$; $n_D^{12} = 1{,}45388$; MR. ber. 58,72; MR. gef. 58,64; $l = 2{,}5$ cm; $\alpha_D^{12} = -5{,}02°$; $[\alpha]_D^{12} = -19{,}06°$.

Die Konstitution der Ester- und Aminsäuren. Bei den Camphersäuren sind zwei Reihen Estersäuren bekannt, die α- oder ortho- und β- oder allo-Estersäuren genannt werden. Erstere entstehen als Nebenprodukte bei der Darstellung der Neutralester und bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Anhydride. Die β-Estersäuren entstehen dagegen beim Halbverseifen der Neutralester. Die Konstitution der entsprechenden Estersäuren der Isofenchocamphersäuren ist wohl analog mit den Estersäuren der Camphersäuren anzunehmen.

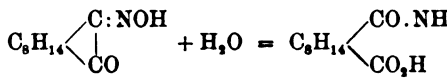


Von den Camphersäuren sind auch zwei Reihen Aminsäuren bekannt. Die α- oder ortho-Aminsäuren

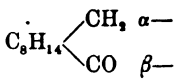
[1]) Monatshefte 20, 686 (1899).

Digitized by Google

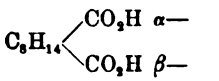
werden durch Einwirkung von Ammoniak auf die Anhydride erhalten, die β- oder allo-Aminsäuren entstehen bei der Einwirkung von Natronlauge auf die Imide. Die Konstitution dieser Campheraminsäuren haben Claisen und Manasse klargestellt.[1])



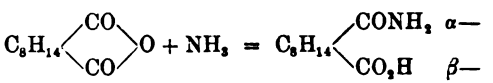
Bei den Isofenchocampheraminsäuren nehme ich bis auf weiteres an, daß sie dieselbe Konstitution wie die entsprechenden Campheraminsäuren besitzen, denn sie werden ja durch ähnliche Reaktionen erhalten.



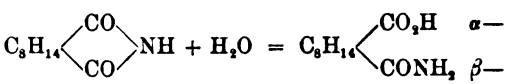
Isofenchon



Isofenchocamphersäure



α-Aminsäure



β-Aminsäure

Die *α-Methylestersäure* wurde, wie angegeben, bei der Darstellung des Neutralesters erhalten, sie war aber unrein und ich habe mich vergebens bemüht, sie zu reinigen. Dagegen erhielt ich bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das Anhydrid, nach der von Aschan[2]) beschriebenen Methode, in quantitativer Ausbeute eine Estersäure, die bei der Analyse gut stimmende Werte gab. Diese Estersäure stellt ein dickes, farb- und geruchloses Öl dar, das nach längerem Aufbewahren nicht erstarrt, auch krystallisierte es nicht beim Abkühlen. Dieselben Erfahrungen wurden auch bei den anderen untersuchten α-Methyl- und Äthylester-

[1]) Diese Annalen 274, 78 (1893).

[2]) Diese Annalen 387, 55 (1912).

Digitized by Google

säuren gemacht. Ob hier auch etwas β-Estersäure zugleich entsteht, konnte ich nicht konstatieren. Bei der Destillation im Vakuum werden die Estersäuren zersetzt.

0,1782 g entspr. 0,0339 NaOH. Ber. für $C_{10}H_{17}O_3.CO_2H$: 0,0333 g.

0,1928 g gaben 0,4356 CO_2 und 0,1423 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_4$	Gef.
C	61,64	61,62
H	8,47	8,26

Die *β-Methylestersäure.* Verseift man den Neutralester mit der berechneten Menge methylalkoholischem Kali, so ist das Kali nach etwa 4 Stunden verbraucht. Aus 3,3 g Dimethylester wurde 2,2 g β-Estersäure und 0,6 g Neutralester erhalten. Der Umstand, daß hierbei so viel Neutralester unverseift blieb, deutet darauf hin, daß die β-Estersäure gegen Kali unbeständig ist und verseift wird, ehe aller Dimethylester verbraucht worden ist. Eine Titration zeigte, daß die Estersäure mit recht erheblichen Mengen völlig verseifter Säure verunreinigt war. Ein Versuch, sie durch fraktioniertes Ausfällen zu reinigen, gab kein Resultat. Die Salze der Estersäuren werden leicht hydrolytisch gespalten. Ebenso verhalten sich die Äthylestersäuren. Alle β-Estersäuren sind ölig und krystallisieren nicht, wohl weil sie etwas α-Estersäure enthalten. Beinahe alle β-Methyl- und Äthylestersäuren sind dargestellt worden.

Der *Diäthylester* wurde durch dreistündiges Kochen von 7 g der Säure mit 32 g Alkohol und 4 ccm Schwefelsäure in 83 Proz. Ausbeute erhalten. Von der α-Estersäure entstanden 11 Proz. der Theorie. Wird die Alkoholmenge auf 56 g vergrößert, so werden 92 Proz. Neutralester und 5 Proz. Estersäure gebildet.

Der Ester wurde unter gewöhnlichem Luftdruck destilliert. Siedep.$_{780}$ 270—272°. Dieser, sowie auch die anderen Diäthylester sind farblose Flüssigkeiten mit schwachem Geruch nach Himbeeren.

Digitized by Google

0,1833 g gaben 0,4422 CO_2 und 0,1523 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{24}O_4$	Gef.
C	65,58	65,80
H	9,44	9,30

$d_4^{20} = 1{,}0073$; $n_D^{12} = 1{,}44926$; MR. ber. 67,96; MR. gef. 67,82; $l = 2{,}5$ cm; $\alpha_D^{12} = -2{,}83°$; $[\alpha]_D^{12} = -11{,}16°$.

Die *α-Äthylestersäure.* Aus dem Anhydrid mit Natriumäthylat in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

0,1592 g entsprachen 0,0282 NaOH. Ber. für $C_{11}H_{19}O_2.CO_2H$: 0,0280 g.

0,2435 g gaben 0,5622 CO_2 und 0,1860 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_4$	Gef.
C	63,11	62,97
H	8,84	8,55

Das *Dianilid* wurde nach Aschan[1]) dargestellt. Das Phosphoroxychlorid wurde im Vakuum abdestilliert. Das Dichlorid destilliert bei 12—13 mm von 127—130°. Das Rohchlorid wurde direkt in die Ätherlösung von Anilin unter starker Kühlung eingetröpfelt. Nach 24 Stunden wurde das überschüssige Anilin und das Anilinhydrochlorid in verdünnter Salzsäure gelöst und nach nochmals 24 Stunden das Dianilid abfiltriert. Die Atherlösung hinterließ ein von Krystallen durchsetztes Öl, aus dem eine weitere Menge des Anilids erhalten werden konnte.

Das abfiltrierte Dianilid, das gewöhnlich in guten Krystallen erhalten wird, löst sich leicht in Benzol, Eisessig und Alkohol, schwerer in Äther, Chloroform, Essigester und Aceton; unlöslich ist es in Wasser und Petroläther. Am besten wird es aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert; schon nach wenigen Krystallisationen wird es rein erhalten in wohlausgebildeten, schiefen, glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 184—185°. Die Reinausbeute beträgt gewöhnlich 2—3 g aus 3 g Säure.

[1]) Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe, Helsingfors 1895, 149.

Digitized by Google

0,2692 g gaben 18,3 ccm Stickgas[1]) bei 17,5° u. 780 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{36}O_2N_2$	Gef.
N	8,00	8,11

S = 0,2098 g; L (Alkohol) = 7,7460 g; p = 2,637; $d_4^{17°}$ = 0,7988; l = 1 dm; α_D^{18} = − 0,56°; $[\alpha]_D^{18}$ = − 26,53°.

Die *Diamide der cis-Säuren* versuchte ich vergebens darzustellen. Wird das Dichlorid zu wäßrigem Ammoniak (25 proz.) getröpfelt, so entsteht das Ammoniumsalz der α-Aminsäure. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Ätherlösung des Dichlorids erhält man viel schmierige Produkte und durch Umkrystallisieren daraus die α-Aminsäure. Mit alkoholischem Ammoniak im Rohr reagiert der Diäthylester bei 150—155° gar nicht[2]), erst wenn man wäßriges Ammoniak nimmt und 24 Stunden lang auf 180—190° erhitzt, werden die Ammoniumsalze der α- und β-Aminsäuren erhalten. Durch Erhitzen des Diammoniumsalzes der Säure im Rohr während 24 Stunden auf 200° erhält man das Imid und das Ammoniumsalz der β-Aminsäure. Übergießt man das Imid mit konz. Ammoniaklösung, so geht es in das Ammoniumsalz der β-Aminsäure über.

Das *Imid* wurde, wie schon erwähnt, durch Erhitzen des Diammoniumsalzes gewonnen, das durch freiwilliges Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der Säure entsteht. Auf dem Wasserbade eingedampft, verliert es Ammoniak unter Bildung des sauren Salzes. Das Diammoniumsalz wurde im Rohr 12 Stunden lang auf 190 bis 200° erwärmt. Der Rohrinhalt bestand aus Wasser und einem darauf schwimmenden Öl, das beim Öffnen des Rohres sofort erstarrte. Außer dem Imid war auch etwas β-Aminsäure entstanden. Die β-Aminsäure und ihr Ammoniumsalz lösen sich nicht in Äther, das Imid

[1]) Über 40 proz. Kalilauge aufgefangen. Der Stickstoffgehalt kann nicht nach Kjeldahl bestimmt werden; die Resultate fallen 2—3 Proz. zu niedrig aus.

[2]) Auch der Diäthylester der Camphersäure reagiert schwer mit Ammoniak. Noyes, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 917 (1894).

Digitized by Google

dagegen leicht. Daher wurde der Inhalt des Rohres in Äther aufgenommen, der das Imid in großen, weißen Platten hinterließ, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Zunächst schmilzt das Imid dabei, dann löst es sich, beim Erkalten krystallisiert es in schönen, glänzenden Schuppen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, leicht löslich aber in Äther und Alkohol. Gegen Lackmus ist das Imid schwach sauer, löslich in Natronlauge, nicht aber in Sodalösung. Aus der Lösung in Natronlauge wird das Imid durch Säuren wieder ausgefällt. Schmelzpunkt 120—121°.

Ausbeute: 4 g Imid aus 7 g Säure. Der Rest wurde als β-Aminsäure zurückgewonnen.

0,2322 g gaben 16,0 ccm Stickgas bei 19,5° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_2N$	Gef.
N	7,74	7,89

S = 0,5342 g; L (Alkohol) = 4,7178 g; p = 10,172; $d_4^{19°}$ = 0,8285; l = 1 dm; $\alpha_D^{18} = +1,07°$, $[\alpha]_D^{18} = +12,67°$.

Die *α-Aminsäure.* Wird das Dichlorid der Säure zu einer Ammoniaklösung hinzugetröpfelt, so löst es sich schnell und vollständig auf und beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die Aminsäure als weiße, krystallinische Masse aus. Auch kann man die Lösung eindampfen, wobei das Ammoniumsalz zersetzt wird, und aus dem Rückstand die Aminsäure mit Alkohol ausziehen. Die so gewonnene Aminsäure ist recht unrein; sie wird, wie später angegeben, gereinigt.

In reinerer Form wird sie erhalten, wenn man das Anhydrid der Isofenchocamphersäure mit konz. Ammoniaklösung übergießt. Die Reaktion ist heftig, so daß man abkühlen muß. Das Ammoniumsalz wird zersetzt, wie oben gesagt.

Noch reiner wird die α-Aminsäure erhalten, wenn man das Anhydrid in trocknem Äther auflöst und unter Kühlung gasförmiges trocknes Ammoniakgas einleitet. Es entsteht sofort eine weiße Fällung, das Ammonium-

Digitized by Google

salz der Aminsäure. Die freie Aminsäure wird daraus durch bloßes Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten, oder besser durch Ausfällen der konz. wäßrigen Lösung mit Salzsäure.

Die Aminsäure löst sich leicht in Eisessig, Chloroform, Ameisensäure und Aceton, verhältnismäßig leicht in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in kochendem Essigester; sie ist in Äther und Petroläther unlöslich, schwer löslich in Benzol und Tetrachlormethan.

Um sie von anorganischen Substanzen zu befreien, wurde sie zuerst einige Male aus Wasser umkrystallisiert, wobei sie aber teilweise verseift wird. Dann wurde mit Äther ausgekocht, um die entstandene Isofenchocamphersäure zu lösen, nachher die Aminsäure in Essigester gelöst und mit Petroläther unter Umschütteln ausgefällt. Nach zweimaligem Ausfällen war sie analysenrein.

Der Schmelzpunkt der reinen α-Aminsäure liegt scharf bei 220° unter starker Gasentwicklung (NH_3) (Sintern bei 217—218°), wenn man die Substanz bei etwa 210° in das Bad einführt und recht schnell erwärmt. Langsam erhitzt zerfällt sie schon unter ihrem Schmelzpunkt. Ebenso wurden die Schmelzpunkte der später erwähnten α- und β-Aminsäuren bestimmt.

Aus 4 g Säure wurden über das Dichlorid 3,8 g rohe und 1 g reine Aminsäure erhalten Aus 2 g Anhydrid entstanden dagegen 2,1 g rohe Aminsäure, und bei der Reinigung geht hier recht wenig verloren.

Aus Wasser wird die Aminsäure in sehr gut ausgebildeten Nadeln erhalten, die aber teilweise zersetzt sind. Wird sie dagegen aus Essigester mit Petroläther ausgefällt, so bilden sich die Krystalle schlecht aus, sind aber rein.

0,1594 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 21° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
N	7,04	7,12

Digitized by Google

0,0738 g entspr. 0,0152 g NaOH. Ber. für $C_9H_{16}ON.CO_2H$ 0,0149 g. 0,0748 g erforderten 0,0159 g. Ber. 0,0151 g.

S = 0,0582 g; L (Alkohol) = 3,3946 g; p = 1,685; $d_4^{20} = 0,7963$; l = 1 dm; $\alpha_D^{20} = -0,15°$; $[\alpha]_D^{20} = -11,18°$.

Die α-Aminsäure ist in Wasser schwerer löslich als die β-Aminsäure.

Wird die α-Aminsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so gibt sie Ammoniak ab und geht in das Anhydrid über (Schmelzp. 98°). Ebenso verhalten sich die anderen cis-α- und β-Aminsäuren.

Die *β-Aminsäure.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid konnte sie nicht beobachtet werden. Eine Lösung von 1 g Imid in 15 ccm Wasser und der berechneten Menge NaOH wurde 2 Stunden lang gekocht. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel die β-Aminsäure in fester Form aus. Sie ist in Äther und Petroläther unlöslich, leicht löslich in warmem Alkohol, warmer Essigsäure und warmem Wasser; auch in warmem Essigester löst sie sich auf, obgleich nicht ganz leicht, in Benzol ist sie schwer löslich.

Die β-Aminsäure wird am besten aus heißem Wasser umkrystallisiert (gut ausgebildete Nadeln), wobei sie im Gegensatz zu der α-Aminsäure nicht verseift wird. Nach einmaliger Krystallisation schmolz sie bei 180—181°, dem Schmelzpunkt der reinen β-Aminsäure. Die Ausbeute an Rohsäure war quantitativ, doch ging bei der Umkrystallisation, wegen der verhältnismäßig leichten Löslichkeit, recht viel verloren.

0,2350 g gaben 14,4 ccm Stickgas bei 18,5° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
N	7,04	7,13

0,1567 g entspr. 0,0318 g NaOH. Ber. für $C_9H_{17}ON.CO_2H$ 0,0315 g.

S = 0,5734 g; L (Alkohol) = 6,1306 g; p = 8,553; $d_4^{20} = 0,8150$; l = 1 dm; $\alpha_D^{18} = -0,61°$; $[\alpha]_D^{18} = -8,73°$.

Das Ammoniumsalz dieser Aminsäure entsteht auch wie erwähnt als Nebenprodukt bei der Darstellung des Imids und beim Übergießen des Imids mit konz. Ammoniak.

Digitized by Google

2. Die cis-d-Isofenchocamphersäure.

Als Ausgangsmaterial wurde L-Fenchon aus Thujaöl verwendet.

Wie bekannt, besteht die Fraktion 190—200° des Thujaöles hauptsächlich aus Fenchon und Thujon. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure kann man das Thujon zerstören, das Fenchon dagegen bleibt unangegriffen. Auch kann man mit Schwefelsäure das Thujon in Isothujon überführen, das ungefähr 30° höher siedet als das Thujon.[1])

Das von Schimmel & Co. bezogene Thujaöl wurde destilliert und die Fraktion 190—200° aufgefangen. Es wurden so aus 8 kg Thujaöl etwa 5 kg erhalten. Diese Fraktion wurde dann nach der Methode von Wallach mit $KMnO_4$ oxydiert, doch wurde sie insofern abgeändert, als ich nur halb soviel Wasser zusetzte und das Permanganat deshalb in zwei Portionen zufügte, die zweite Hälfte erst nachdem die erste Hälfte verbraucht war. Die Oxydation ging nach dieser Methode in 2 bis 3 Stunden vor sich, während es nach der ursprünglichen Methode 8—10 Stunden dauert, ehe die Lösung farblos wird. Die Ausbeute wird nicht schlechter. Bei der Oxydation erwärmt sich die Lösung zum Sieden und der unangegriffene Teil wurde sofort mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, das Fenchon mit Äther extrahiert und sodann destilliert. Aus 8 kg Thujaöl wurden so 1068 g Rohfenchon erhalten. Dies wurde nochmals destilliert und dabei die Fraktionen I (190—196°, 813 g) und II (196—205°, 255 g) aufgesammelt. Fraktion II war wahrscheinlich mit Campher verunreinigt. Aus der Oxydationsflüssigkeit wurde recht viel α-Tanacetonketoncarbonsäure erhalten. Die beiden Fraktionen I und II wurden nach den früher beschriebenen Methoden auf Isofenchocamphersäure ver-

[1]) Wallach, diese Annalen **272**, 102 ff. (1893); **286**, 104 (1895).

Digitized by Google

arbeitet, so daß es wohl hier genügt, nur die physikalischen Konstanten anzugeben.

L-Fenchon aus I: $d_4^{20} = 0{,}9402$; $n_D^{15,5} = 1{,}46518$; MR. ber. 43,99; MR. gef. 44,58; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15,5} = -48{,}36°$; $[\alpha]_D^{15,5} = -51{,}24°$.[1])

Der L,d-Fenchylalkohol siedete bei 199—202°. Siedepunkt$_{12}$ 87°. Schmelzp. 41—43° (nur abgepreßt).

S = 0,6764 g; L (Alkohol) = 6,0076 g; p = 10,12; $d_4^{20} = 0{,}8063$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15,5} = +1{,}04°$; $[\alpha]_D^{15,5} = +12{,}69°$.[2])

Der Alkohol aus II siedete bei 203—204° (760 mm). Siedep.$_{14-15}$ 90—95°. Zum größten Teil flüssig.

S = 1,3436 g; L (Alkohol) = 6,7902 g; p = 16,52; $d_4^{20} = 0{,}8179$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15,5} = +1{,}51°$; $[\alpha]_D^{15,5} = +11{,}13°$.

Die Ausbeute an Fenchylalkohol war beinahe quantitativ. Fenchen mit dem Siedep. 150—165° wurde zu 52 Proz. der Theorie aus I und 48 Proz. aus II erhalten. Kohlenwasserstoffe vom Siedep. 130—150° wurden 16 Proz. aus I und 11 Proz. aus II erhalten.

Der Kohlenwasserstoff (Siedep. 150—165°) aus I hatte: $d_4^{20} = 0{,}8697$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +6{,}20°$; $[\alpha]_D^{16} = +7{,}10°$.

Der aus Fraktion II hatte: $d_4^{20} = 0{,}8676$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0{,}80°$; $[\alpha]_D^{16} = -0{,}92°$.[3])

Der Isofenchylalkohol aus I siedete bei 200—203°. Siedep.$_{7-8}$ 80°. Schmelzp. 62°.

S = 2,0445 g; L (Alkohol) = 6,2609 g; p = 24,617; $d_4^{20} = 0{,}8284$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20,5} = +3{,}74°$; $[\alpha]_D^{20,5} = +18{,}17°$.[4])

Der Isofenchylalkohol aus II siedete bei 202—205°, Schmelzp. 41—42°. Die Ausbeute an Isofenchylalkohol war 85 Proz. der Theorie aus I und 80 Proz. aus II.

---

[1]) Vgl. Wallach, diese Annalen **272**, 103 (1893). Bouchardat und Lafont, Compt. rend. **126**, 756 (1898).

[2]) Vgl. Wallach, diese Annalen **272**, 104 (1893); **302**, 379 (1898). Bouchardat und Lafont, Compt. rend. **126**, 755—756 (1898).

[3]) Vgl. Wallach, diese Annalen **357**, 53 (1907); **362**, 199 (1908); **363**, 2, 5 (1908).

[4]) Vgl. Wallach, diese Annalen **357**, 56 (1907); **363**, 4—5 (1908).

Digitized by Google

Die hieraus dargestellte cis-d-Isofenchocamphersäure zeigte den schon von Wallach[1]) bestimmten Schmelzpunkt 158—159°. Die Ausbeute an Säure aus I war 44 Proz. der Theorie. Von Fraktion II ausgehend, wurden nur 39 Proz. erhalten. Diese cis-d-Säure krystallisiert aus Wasser in schmalen Prismen. Sie ist schwer löslich in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff; löst sich leicht in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Äther. Wird am besten aus Wasser umkrystallisiert.

0,1076 g entspr. 0,0424 g NaOH. Ber. für $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ 0,0431 g.

0,2134 g gaben 0,4702 CO_2 und 0,1536 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	59,96	60,09
H	8,06	8,06

S = 0,5084 g; L (Alkohol) = 5,5959 g; p = 8,329; d_4^{20} = 0,8143; l = 1 dm; $\alpha_D^{18,5} = + 0,99°$; $[\alpha]_D^{18,5} = + 14,58°$.

Wallach[2]) gibt für die aus L-Fenchon dargestellte Isofenchocamphersäure $[\alpha]_D^{13}$ zu + 12,32° in 15,98 proz. Atherlösung an. Für die d-Isofenchocamphersäure, die er aus Fenchen aus Nopinolessigsäure gewann, gibt er $[\alpha]_D^{2}$ zu + 12°[3]) an. Die Isofenchocamphersäure scheint in Alkohol etwas stärker als in Äther zu drehen. (Man vergleiche auch die Angaben bei der cis-l-Säure.)

Löslichkeit: 1,409 g Säure in 100 g Wasser bei 25°.

Leitvermögen und Dissoziationskoeffizient bei 25°:

v	$l \times 10^6$	μ	$100k$
64	300,2	19,21	0,00492
128	209,8	26,85	0,00492
256	146,3	37,45	0,00495
512	100,4	51,40	0,00488
∞	—	352	—

$K = 0,00492$

[1]) Diese Annalen **362**, 200 (1908); **363**, 4 (1908).

[2]) Diese Annalen **362**, 200 (1908).

[3]) Diese Annalen **363**, 4 (1908). Hier scheint doch bei p ein Fehler vorhanden zu sein. Nach den Zahlen Wallachs wird p = 11,288 und dann $[\alpha]_D^{2} = + 13,73°$.

Digitized by Google

Die Derivate der anderen cis-Säuren wurden nach denselben Methoden wie die der cis-l-Säure dargestellt und es wird hier nur ein Hinweis auf diese genügen.

Das *Anhydrid* löst sich leicht in kaltem Alkohol, Eisessig und Äther, in der Wärme löst es sich leicht in Benzol, Chloroform, Tetrachlormethan und Schwefelkohlenstoff. Wird aus Alkohol oder Petroläther umkrystallisiert und krystallisiert daraus in Prismen. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und riecht dabei senfölartig.

Das reine Anhydrid schmilzt bei 98°. Wird durch Kochen mit Natronlauge zu cis-d-Säure aufgespalten.

0,1717 g gaben 0,4159 CO_2 und 0,1168 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$	Gef.
C	65,89	66,06
H	7,75	7,61

S = 0,6572 g; L (Benzol) = 5,6111 g; p = 10,484; d_4^{20} = 0,9003; l = 1 dm; $\alpha_D^{18,5}$ = + 1,26°; $[\alpha]_D^{18,5}$ = + 13,33°.

Der *Dimethylester* siedete bei 253—255° (764 mm).

0,2298 g gaben 0,5308 CO_2 und 0,1845 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_4$	Gef.
C	63,11	63,13
H	8,84	9,00

d_4^{20} = 1,0484; n_D^{19} = 1,45166; MR. ber. 58,72; MR. gef. 58,63; l = 2,5 cm; α_D^{21} = + 5,02°; $[\alpha]_D^{21}$ = + 19,17°.

Die *α-Methylestersäure.* Aus 1,4 g Anhydrid wurde 1,4 g Estersäure erhalten. Ölig.

0,1550 g entspr. 0,0280 NaOH. Ber. für $C_{10}H_{17}O_2.CO_2H$ 0,0290 g.

0,1838 g gaben 0,4146 CO_2 und 0,1424 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_4$	Gef.
C	61,64	61,52
H	8,47	8,67

Der *Diäthylester* wurde durch vierstündiges Kochen von 5 g Säure, 40 g Alkohol und 3 ccm Schwefelsäure in 92,2 Proz. Ausbeute gewonnen, *α*-Estersäure wurde 5,2 Proz. erhalten. Siedep.$_{764}$ 269—271°.

Digitized by Google

0,1780 g gaben 0,4289 CO_2 und 0,1528 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{24}O_4$	Gef.
C	65,58	65,72
H	9,44	9,61

$d_4^{20} = 1{,}0067$; $n_D^{20} = 1{,}44656$; MR. ber. 67,96; MR. gef. 67,94; $l = 5$ cm; $\alpha_D^{20} = +5{,}80°$; $[\alpha]_D^{20} = +11{,}52°$.

Die α-Äthylestersäure wurde aus dem Anhydride in beinahe quantitativer Ausbeute erhalten.

0,1602 g entspr. 0,0276 NaOH. Ber. für $C_{11}H_{19}O_2.CO_2H$ 0,0281 g.

0,1944 g gaben 0,4508 CO_2 und 0,1498 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_4$	Gef.
C	63,11	63,24
H	8,84	8,62

Das Dianilid löst sich leicht in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, Petroläther und Äther. Dasselbe wird am besten aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert. Krystallisiert gewöhnlich in schiefen, tafelförmigen Krystallen. Die Ausbeute ist gleich der angewandten Menge Säure.

0,1564 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 21,5° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{26}O_2N_2$	Gef.
N	8,00	8,19

$S = 0{,}2072$ g; L (Alkohol) = 8,4762 g; $p = 2{,}386$; $d_4^{20} = 0{,}7968$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18,5} = +0{,}50°$; $[\alpha]_D^{18,5} = +26{,}26°$.

Das Imid. Das Diammoniumsalz der Säure, 24 Stunden lang auf 200° erhitzt, ergab 3,6 g Imid aus 7 g Säure. Aus Wasser umkrystallisiert, Schmelzp. 120—121°. Löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Krystallisiert in glänzenden Schuppen. Reagiert schwach sauer, löst sich in Alkalien, aber nicht in kohlensauren Alkalien.

0,1664 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}NO_2$	Gef.
N	7,74	7,89

$S = 0{,}5510$ g; L (Alkohol) = 4,7735 g; $p = 10{,}348$; $d_4^{20} = 0{,}8182$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -1{,}08°$; $[\alpha]_D^{18} = -12{,}73°$.

Die α-Aminsäure. Schmelzp. 220°. Aus Wasser kry-

Digitized by Google

stallisiert die Aminsäure unter teilweiser Zersetzung in Nadeln, aus Essigester beim Ausfällen mit Petroläther in undeutlichen, aber sehr reinen Krystallen. Eisessig, Chloroform und Aceton nehmen die Aminsäure leicht auf, weniger leicht löst sie sich in Alkohol; in Äther und Petroläther ist sie unlöslich.

0,1006 g entspr. 0,0200 g NaOH. Ber. für $C_9H_{16}NO.CO_2H$ 0,0202 g. 0,1195 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
N	7,04	7,21

S = 0,1656 g; L (Alkohol) = 10,9675 g; p = 1,487; d_4^{20} = 0,7956; l = 1 dm; α_D^{20} = + 0,13°; $[\alpha]_D^{20}$ = + 10,99°.

Die β-Aminsäure. 1,8 g Imid, 16 g H_2O und die berechnete Menge NaOH wurden 2 Stunden lang gekocht. Der Schmelzpunkt der reinen Aminsäure ist 180—181°. Sie löst sich leicht in Eisessig, etwas weniger in Alkohol, und ist in Äther und Petroläther unlöslich. Aus siedendem Wasser wird sie in wohlausgebildeten Nadeln oder schmalen Prismen erhalten, ohne daß Verseifung eintritt. Die Ausbeute an Rohsäure war quantitativ.

0,1014 g entspr. 0,0208 g NaOH. Ber. f. $C_9H_{16}NO.CO_2H$ 0,0204 g. 0,2312 g gaben 14,4 ccm Stickgas bei 21,5° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
N	7,04	7,07

S = 0,5858 g; L (Alkohol) = 6,1944 g; p = 8,640; d_4^{20} = 0,8161 l = 1 dm; α_D^{17} = 0,63°; $[\alpha]_D^{17}$ = + 8,91°.

3. Die cis-d, l-Isofenchocamphersäure.

Bei der Darstellung dieser Säure ging ich von dem D, L-Fenchon aus, das Aschan[1]) bei der Oxydation des Isofenchylalkohols aus Cyclofenchen, α-Pinolen und Isopinen als Nebenprodukt gewonnen hat. Von diesem kostbaren Material sowie von reiner cis-d, l-Säure überließ er mir gütigst recht erhebliche Quantitäten. Ich möchte auch hier meinen besten Dank dafür aussprechen.

Das Fenchon wurde destilliert und nur die Fraktion

[1]) Diese Annalen 387, 46 [1912].

Digitized by Google

191—194° weiter verarbeitet. Die physikalischen Konstanten dieser Fraktion waren:

$d_4^{20} = 0{,}9497$; $n_D^{15{,}5} = 1{,}46534$; MR ber. 43,99; MR gef. 44,15; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{15{,}5} = -8{,}75°$; $[\alpha]_D^{15{,}5} = -4{,}59°$[1]).

Der Fenchylalkohol siedete bei 198—205° (773 mm) Siedep.$_{10}$ = 88°, Siedep.$_{16}$ = 93—95°. Schmelzp. 33°. $d_4^{20} = 0{,}9529$ (unterkühlt); $\alpha_D^{20} = -6{,}27°$; $[\alpha]_D^{20} = -6{,}58°$[2]).

Der Alkohol wurde wie früher zu Fenchen verarbeitet. Von Fraktion 150—165° wurde 46 Proz. und von Fraktion 130—150° wurde 12 Proz. der Theorie erhalten.

Die physikalischen Konstanten für eine Fraktion 150—156° waren:

$d = 0{,}8643$; $n_D^{15} = 1{,}46809$; MR. ber. $\overline{\Gamma}$ 43,51; MR. gef. 43,62; $l = 0{,}5$ dm; $\alpha_D^{15} = +0{,}24°$; $[\alpha]_D^{15} = +0{,}56°$.

Für eine Fraktion 156—162°:

$d_4^{20} = 0{,}8725$; $n_D^{15} = 1{,}47223$; MR. ber. $\overline{\Gamma}$43,51; MR. gef. 43,51; $l = 0{,}5$ dm; $\alpha_D^{15} = +0{,}27°$; $[\alpha]_D^{15} = +0{,}62°$.

Für eine Fraktion 150—165°:

$d_4^{20} = 0{,}8635$; $n_D^{14{,}5} = 1{,}46956$; MR. ber. $\overline{\Gamma}$ 43,51; MR. gef. 43,73; $l = 0{,}5$ dm; $\alpha_D^{14{,}5} = +0{,}29°$; $[\alpha]_D^{14{,}5} = +0{,}67°$.[3])

Der Isofenchylalkohol siedete bei 201—203°. Siedep.$_9$ 81°. Schmelzp. 45—46°.[4]) Beinahe inaktiv. Die Ausbeute war 76 Proz. der Theorie.

Der Alkohol wurde wie früher zu cis-d,l-Isofenchocamphersäure oxydiert. Die Ausbeute war 41 Proz. der Theorie. Die Säure schmilzt, wie Wallach[5]) und Aschan[6]) angeben, bei 174—175° und ist nach ein- bis zweimaliger Krystallisation rein. Sie ist schon von Aschan eingehend untersucht.

---

[1]) Vgl. Schimmels Bericht **1910**, I, 107. Bouchardat und Lafont, Compt. rend. **126**, 756—757 (1898).

[2]) Vgl. Schimmels Bericht **1910**, I, 107. Wallach, diese Annalen **272**, 107 (1893).

[3]) Vgl. Schimmels Bericht **1910**, I, 108.

[4]) Vgl. Aschan, diese Annalen **387**, 41—49 (1912).

[5]) Diese Annalen **362**, 200 (1908).

[6]) Diese Annalen **387**, 51 (1912).

Digitized by Google

Außer aus D,L-Fenchon wurde die inaktive Säure aus inaktivem Fenchylalkohol gewonnen, der von Schimmel & Co.[1]) aus dem „Long Leaf Pine Oil" isoliert war, einem Öl, das durch Destillation der Stümpfe von Pinus palustris gewonnen wird. Von diesem Alkohol hatte die Firma Schimmel & Co. die Güte mir eine Probe zu überlassen.

Der Alkohol (Schmelzp. 33°) wurde wie früher verarbeitet. 9 g Alkohol gaben 5 g Fenchen = 63 Proz. Ausbeute. Diese gaben 5 g Isofenchylalkohol. Ausbeute 88 Proz. Bei der Oxydation wurde 3 g cis-d,l-Isofenchocamphersäure erhalten. Nach einmaliger Krystallisation wurde der Schmelzp. 174—175° erreicht. Eine Mischprobe mit der früher dargestellten d,l-Säure gab keine Veränderung des Schmelzpunktes.

Die von Wallach dargestellte cis-d,l-Säure war durch Zusammenmischen der aktiven Komponenten erhalten. 0,2 g der von mir dargestellten aktiven cis-Säuren wurden in Wasserlösung zusammengemischt. Es krystallisierte sofort die cis-d,l-Säure aus. Man kann diese Säure schon an der charakteristischen Krystallform, schief abgestumpfte Prismen oder Blätter, erkennen. Die so erhaltene Säure schmolz bei 174—175° und gab mit der cis-d,l-Säure keine Schmelzpunktsveränderung.

0,2080 g entspr. 0,0834 NaOH. Ber. für $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ 0,0833 g.

Eine Analyse von der aus inaktivem Fenchylalkohol dargestellten Isofenchocamphersäure gab:

0,1569 g gaben 0,3446 CO_2 und 0,1161 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	59,96	59,90
H	8,06	8,28

100 g Wasser lösen bei 25° 0,224 g der Säure. Aschan[2]) gibt 0,2119 bei 22° an.

Das Leitvermögen und der Dissoziationskoeffizient bei 25° waren:

---

[1]) Schimmels Bericht 1910 I, 107.

[2]) Diese Annalen 387, 57 (1912).

Digitized by Google

v	$l \times 10^6$	μ	$100\,k$
128	210,1	26,89	0,00494
256	145,6	37,26	0,00490
512	100,5	51,46	0,00489
∞	—	352	—

$K = 0{,}00491$

Diese Säure war in Alkohollösung vollständig inaktiv. Auch die aus inaktivem Fenchylalkohol dargestellte Säure zeigte keine Drehung.

Das *Anhydrid* ist von Aschan[1]) untersucht worden. Die aus inaktivem Fenchylalkohol dargestellte Säure gab ein Anhydrid, das nach Reinigung aus Petroläther den Schmelzp. 95—96° zeigte.

Der *Dimethylester* wurde durch zweistündiges Kochen von 10 g Säure, 20 g Methylalkohol und 5 ccm Schwefelsäure in einer Ausbeute von 82 Proz. erhalten. Estersäure entstand zu 15 Proz. der Theorie.

Siedep. 252—253° (760 mm).

0,1916 g gaben 0,4434 CO_2 und 0,1517 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_4$	Gef.
C	63,11	63,11
H	8,84	8,86

$d_4^{20} = 1{,}0490$; $n_D^{20} = 1{,}45206$; MR. ber. 58,72; MR. gef. 58,69.

Die *α-Methylestersäure* ist von Aschan[2]) untersucht. Es ist diese die einzige Estersäure der Isofenchocamphersäuren, die in fester Form erhalten worden ist.

Der *Diäthylester* ist ebenfalls von Aschan[2]) untersucht. Ich stellte ihn dar durch vierstündiges Kochen von 7 g Säure mit 70 g Alkohol, der 3 Proz. Salzsäure enthielt. Es wurde 92 Proz. der Theorie Neutralester und 7,5 Proz. Estersäure erhalten. Siedep. 267—269° bei 773 mm.

Die *α-Äthylestersäure* war ölig. 3,4 g Anhydrid gaben 3,9 g Estersäure.

0,1718 g entspr. 0,0310 NaOH. Ber. für $C_{11}H_{19}O_2.CO_2H$ 0,0302 g

0,1985 g gaben 0,4596 CO_2 und 0,1528 H_2O.

---

[1]) Diese Annalen **387**, 53 (1912).

[2]) Diese Annalen **387**, 54—55 (1912).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{13}H_{20}O_4$	Gef.
C	63,11	63,15
H	8,84	8,61

Das *Dianilid* löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther. In Wasser ist es unlöslich. Es wird am besten aus Benzol, worin es sich in der Wärme leicht auflöst, umkrystallisiert, und wird so in gut ausgebildeten Nadeln erhalten. Nach zweimaliger Krystallisation war es rein und schmolz bei 142—144°.

0,1299 g gaben 0,3586 CO_2 und 0,0855 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{26}O_2N_2$	Gef.
C	75,38	75,29
H	7,48	7,37

Die *α-Anilsäure* ist von Aschan (a. a. O.) dargestellt.

Das *Imid* wurde aus dem Diammoniumsalz durch 21 stündiges Erhitzen im Rohr bei 180—190° dargestellt. Aus 4 g Säure wurden 3 g Imid erhalten. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser, aber leicht in heißem und krystallisiert beim Erkalten in glänzenden Schuppen aus. Schmelzp. 122—123°. Das Imid reagiert schwach sauer und löst sich in Alkalien.

0,1197 g gaben 0,00922 g Stickgas (bestimmt nach Kjeldahl).

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_2N$	Gef.
N	7,74	7,70

Die *α-Aminsäure* schmilzt bei 208°. Sie ist in Äther und Petroläther unlöslich, in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Eisessig löst sie sich recht erheblich, etwas weniger in Chloroform und Essigester. Krystallisiert aus Wasser unter Zersetzung in sehr gut ausgebildeten Nadeln. Wird aus Essigester, wie früher erwähnt, gereinigt. Die Ausbeute an α-Aminsäure war, falls dieselbe aus dem Anhydrid in Ätherlösung dargestellt wurde, fast quantitativ.

0,2012 g gaben 0,01409 g Stickgas (bestimmt nach Kjeldahl).

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
N	7,04	7,00

0,0689 g entspr. 0,0142 NaOH. Ber. für $C_9H_{16}NO.CO_2H$ 0,0139 g.

Digitized by Google

Das Ammoniumsalz der α-Aminsäure gibt mit mehreren Metallsalzen Fällungen, so beispielsweise mit Cu, Ag, Ni, Pb, Fe. Die Alkali- und Erdalkalimetalle geben keine Fällungen, auch nicht die Salze von Cd, Zn, Mg, Mn.

Die *β-Aminsäure* wurde durch anderthalbstündiges Kochen von 1,6 g Imid mit 5 ccm Wasser und Natriumhydrat in der berechneten Menge und Ausfällen mit Salzsäure erhalten. Schmelzp. 194—195°. Die Säure ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther, löst sich in der Wärme in Essigester und auch etwas in Benzol. Sie wird am besten aus Wasser umkrystallisiert, aus dem sie in langen, gut ausgebildeten, schmalen Prismen erhalten wird. Die Ausbeute an roher Aminsäure ist quantativ. Bei der Reinigung geht jedoch ein Teil verloren.

0,1014 g entspr. 0,0206 NaOH. Ber. für $C_9H_{16}NO.CO_2H$ 0,0204 g.
0,2494 g gaben 15,0 ccm Stickgas bei 16,5° u. 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
N	7,04	7,03

II. Die trans-Säuren.

1. Die trans-l-Isofenchocamphersäure.

Um die cis-Säuren umzulagern, wurden sie mit dem sechsfachen Gewicht einer Mischung von gleichen Teilen Eisessig und Salzsäure (d = 1,20) im Rohr 24 Stunden lang bei 180—200° erhitzt, ähnlich wie Aschan[1]) die Umlagerung der cis-d,l-Isofenchocamphersäure und der Camphersäuren ausgeführt hat.

Der Inhalt des Rohres war nach dem Erhitzen schwach gelbbraun und auf der Oberfläche schwamm etwas Öl, das sofort nach dem Öffnen des Rohres krystallisierte. Es war kein Druck in dem Rohr. Der Inhalt aus mehreren Röhren wurde auf dem Wasserbade zur völligen Trockne gedampft, bis der Geruch nach

[1]) Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe. Helsingfors 1895, 100; diese Annalen **316**, 217 (1901); **387**, 56 (1912).

Digitized by Google

Essigsäure und Salzsäure verschwunden war. Der sehr fein gepulverte Rückstand wurde mit seinem doppelten Gewicht Acetylchlorid übergossen und lose verschlossen einen Tag stehen gelassen. Danach wurde die Lösung in eine Schale ausgegossen und an einem zugigen Orte das überschüssige Acetylchlorid und die gebildete Essigsäure unter häufigem Rühren und Zerkleinern der Masse verdunstet. In dem so erhaltenen Rückstand befindet sich die cis-Säure als Anhydrid und die trans-Säure als freie Säure. Zur Trennung hat Aschan[1]) bei der cis-d,l-Säure die mit Eis und Kochsalz abgekühlte Masse mit 5 prozentiger eiskalter Sodalösung 5 Minuten lang behandelt, das ungelöst gebliebene Anhydrid abfiltriert und aus der Lösung die trans-d,l-Säure mit Salzsäure ausgefällt. Als ich diese Methode bei meinen aktiven trans-Säuren prüfte, fand ich, daß dadurch keine reinen aktiven Säuren zu erhalten waren, wegen der verhältnismäßig leichten Aufspaltung des Anhydrides. Es wurde eine trans-l-Säure erhalten, die mehrfach umkrystallisiert bei 147—148° schmolz. Mit der ebenso dargestellten trans-d-Säure wurde kein reines Racemat erhalten; es schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 149°. (Schmelzpunkt der trans-d,l-Säure 173 bis 174.°)

Auch Ausschütteln der ätherischen Lösung von Säure und Anhydrid mit Soda führte zu keinem Resultat. 6 proz. Natriumbicarbonat statt Sodalösung gab eine etwas reinere, aber immer noch lange nicht reine trans-Säure. Bei der Untersuchung der cis-Säuren hatte sich gezeigt, daß das Anhydrid leicht und quantitativ in die α-Aminsäure übergeht, wenn man Ammoniakgas in die Ätherlösung derselben einleitet, und daß die α-Aminsäure in Äther schwer löslich ist, die trans-Säure dagegen leicht. Es wurde deshalb die Mischung von Anhydrid und trans-Säure in Äther gelöst und dann Ammoniakgas ein-

[1]) Diese Annalen 387, 56 (1912).

Digitized by Google

geleitet. Hierbei wurden die Ammoniumsalze der trans-Säure und der α-Aminsäure als weiße, in Äther unlösliche Fällung erhalten. Dieselbe wurde abfiltriert, in ein wenig Wasser gelöst und dann die Säuren mit verdünnter Salzsäure freigemacht. Die trocknen Säuren wurden mit Äther geschüttelt; es blieb beinahe reine α-Aminsäure ungelöst, aus dem Äther wurde eine Säure mit dem Schmelzp. 147° erhalten. Aber auch diese gab kein reines Racemat. Wahrscheinlich wird die α-Aminsäure zu leicht verseift.

Schließlich fand sich im Schwefelkohlenstoff eine Substanz, die in der Wärme das Anhydrid, aber nicht die trans-Säure löst. Zur Trennung der beiden wurde die ganz trockne, von Essigsäure und Acetylchlorid völlig befreite Masse in einem Soxhletapparat, der mit siedendem Lösungsmittel zu extrahieren gestattet, mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, bis der Schmelzpunkt von Proben des ungelösten Anteils nicht mehr stieg. Er lag dann bei den aktiven Säuren gewöhnlich bei 148—149°. Bei der Extraktion löst sich auch viel von den gebildeten gelben Produkten auf. Der Schwefelkohlenstoff muß ganz trocken sein, damit nicht aus dem Anhydrid cis-Säure entstehen und sich der trans-Säure beimischen kann. Die ungelöst zurückbleibende trans-Säure wird aus Wasser umkrystallisiert. Hierbei stieg der Schmelzpunkt auf 149—150,5°, was als der Schmelzpunkt der reinen aktiven trans-Säuren anzusehen ist. Werden die auf diese Weise dargestellten trans-Säuren in gleicher Menge (in Wasser gelöst) zusammengemischt, so wird die inaktive trans-d,l-Säure erhalten; sie zeigt einmalig umkrystallisiert den Schmelzpunkt des reinen Racemats 173—174°. Schon bei der Bildung des Racemats kann man sehen, ob die inaktiven trans-Säuren rein sind. Zeigt nämlich die Mischung der beiden Antipoden beim Umkrystallisieren aus Wasser eine Übersättigung, die erst nach anhaltendem Rühren nachläßt, und krystallisiert die Säure dann in kugelförmigen

Digitized by Google

Aggregaten, so kann man sicher sein, daß die aktiven Säuren in unreiner Form vorlagen. Krystallisiert die Mischung dagegen sofort und in gutausgebildeten schiefen Blättern, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Säuren rein waren.

Die Ausbeute an trans-Säure wechselte zwischen 40—45 Proz. Bedenkt man, daß bei der Extraktion auch etwas trans-Säure mitgelöst wird, so glaube ich, daß man ohne großen Fehler annehmen kann, daß die cis-Säuren sich zu etwa 50 Proz. umgelagert hatten.

Wird die trans-Säure mit Eisessig und Salzsäure wie oben umgelagert, so wird auch sie zu etwa 50 Proz in die cis-Säure übergeführt.

Das Anhydrid kann, nachdem der Schwefelkohlenstoff abdestilliert ist, ohne weiteres mit Eisessig und Salzsäure wieder umgelagert werden, doch wird es besser durch Kochen mit Kali zuerst in die Säure überführt, die mit Salzsäure ausfällt und noch einmal umkrystallisiert wird. Dadurch werden anhängende braune Zersetzungsprodukte entfernt und die trans-Säure wird von Anfang an reiner.

Außer nach dieser Methode kann man die trans-Säure durch Verseifen des Dichlorides der cis-Säure erhalten, ganz ähnlich wie Marsh[1]) die l-Isocampher-säure darstellte. Die durch Kochen mit Natronlauge erhaltenen Säuren wurden mit Salzsäure ausgefällt und dann ganz ähnlich behandelt wie oben. Die Ausbeute an trans-Säure war etwa 45 Proz. Ähnlich erhält man aus dem Dichlorid der trans-Säuren die beiden geometrischen Isomeren, und auch hier in 45 Proz. Ausbeute.

Die aktiven cis- und trans-Säuren haben eine verschieden große Löslichkeit (die trans-Säure ist schwerer löslich), so daß es gelingt, durch langsames Eindampfen die Säuren zu trennen. Mit einer von etwas cis-l-Säure verunreinigten trans-l-Säure wurde ein diesbezüglicher

[1]) Chem. News 60, 307—309 (1889).

Digitized by Google

Versuch gemacht. Die Lösung wurde langsam im Vakuum eingedampft, die Krystalle nach und nach abfiltriert und der Schmelzpunkt bestimmt. Es wurden gefunden: 150,5°, 150,5°, 149°, 137°.

Werden die cis- und trans-l-Isofenchocamphersäuren gemischt, so sinkt der Schmelzpunkt oft auf 140°.

Die *trans-l-Isofenchocamphersäure* ist leicht löslich in Alkohol, Äther und in siedendem Wasser, auch in Eisessig löst sich recht viel. In Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther ist die Säure unlöslich. Am besten erhält man sie aus kochendem Wasser in langen, schmalen Prismen.

0,1052 g entspr. 0,0421 NaOH. Ber. für $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ 0,0421 g.

0,1366 g gaben 0,3002 CO_2 und 0,1009 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	59,96	59,94
H	8,06	8,27

S = 0,6784 g; L (Alkohol) = 5,8862 g; p = 10,334; d_4^{20} = 0,8203; l = 1 dm; α_D^{20} = − 0,35°; $[\alpha]_D^{20}$ = − 4,13°.

S = 1,4694 g; L (Alkohol) = 13,1364 g; p = 10,060; d_4^{20} = 0,8196; l = 2 dm; α_D^{21} = − 0,69°; $[\alpha]_D^{21}$ = − 4,19°.

100 g Wasser lösen bei 25° 0,458 g der Säure.

Das Leitvermögen und der Dissoziationskoeffizient bei 25° waren:

v	$l \times 10^6$	μ	$100\,k$
64	278,5	17,82	0,00422
128	194,3	24,87	0,00420
256	135,5	34,69	0,00421
512	93,66	47,95	0,00420
∞	—	352	—

K = 0,00421.

Die Derivate der trans-Säuren wurden nach den schon bei den cis-Säuren beschriebenen Methoden dargestellt. *Der Dimethylester* wurde nach Noyes und Knight dargestellt. Die Ausbeute war 70 Proz. Ester und 24 Proz. Estersäure. Auch die trans-Säuren werden, ebenso wie die cis-Säuren sehr leicht und vollständig esterifiziert.

Digitized by Google

Siedep.$_{757}$ 248—249°. Siedep.$_{8}$ = 115—117°. Die Dimethyl- und auch die Diäthylester der trans-Säuren sind farblose Flüssigkeiten. Der Geruch erinnert ganz an die Ester der cis-Säuren.

0,2050 g gaben 0,4748 CO_2 und 0,1622 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_4$	Gef.
C	63,11	63,17
H	8,84	8,85

d_4^{20} = 1,0471; n_D^{16} = 1,45186; MR. ber. 58,72; MR. gef. 58,59; l = 2,5 cm; α_D^{16} = + 0,31°; $[\alpha]_D^{16}$ = + 1,18°.

Hier wie auch bei mehreren Derivaten dieser trans-Säuren merkt man, daß das Zeichen des Drehungsvermögens umschlägt.

Die *Methyl-* und *Äthylestersäuren.* Die α-Estersäuren wurden als Nebenprodukte bei der Darstellung der Neutralester erhalten. Die β-Estersäuren wurden durch halbe Verseifung der Neutralester gewonnen. Beide waren unrein, ölig, und ist es mir nicht gelungen sie zu reinigen. Auch wurde keine in fester Form erhalten. Dasselbe gilt von den Estersäuren der trans-l- und trans-d,l-Säuren.

Der *Diäthylester* wurde durch Kochen von 6,4 g Säure mit 19,2 g Alkohol und 2,1 ccm Schwefelsäure während 20 Minuten und Abdestillieren des Alkohols im Vakuum in 50 Proz. Ausbeute erhalten. Estersäure entstand etwa 44 Proz. Mit der doppelten Menge Alkohol wurden in drei Stunden 85 Proz. Neutralester und 13 Proz. Estersäure erhalten.

Siedep. 266—267° bei 750 mm. Siedep.$_{14}$ = 142—144°.
0,1844 g gaben 0,4445 CO_2 und 0,1584 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{24}O_4$	Gef.
C	65,58	65,74
H	9,44	9,61

d_4^{20} = 1,0053; n_D^{20} = 1,44646; MR. ber. 67,96; MR. gef. 68,02; l = 5 cm; α_D^{20} = + 0,50°; $[\alpha]_D^{20}$ = + 0,99°.

Das *Dianilid* ist unlöslich in Wasser und Petroläther schwer löslich in Äther, löst sich in Alkohol, Benzol und

Digitized by Google

Eisessig besonders beim Erwärmen. Wird am besten aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert und wird hieraus in schiefen prismatischen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt ist 190—191°. Die Ausbeute war 3 g Dianilid aus 2,9 g Säure.

0,2012 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{26}O_2N_2$	Gef.
N	8,00	8,12

S = 0,5534 g; L (Alkohol) = 6,6406 g; p = 7,693; d_4^{20} = 0,8129; l = 0,5 dm; α_D^{15} = + 0,65°; $[\alpha]_D^{15}$ = + 20,69°

Das *Diamid.* Die trans-Säuren geben Diamide, doch ist ihre Reinigung wegen der leichten Zersetzbarkeit mit Schwierigkeiten verbunden. Das Diamid wird am leichtesten durch Einleiten von trocknem Ammoniak unter guter Kühlung zu einer Lösung des Dichlorides in trocknem Essigester erhalten. Nachdem die Reaktion beendet ist und der Essigester Zimmertemperatur angenommen hat, wird der unlösliche Teil abgesaugt. Dieser besteht hauptsächlich aus Salmiak, enthält aber auch ein wenig von dem Ammoniumsalz der α-Aminsäure, das stets in kleinerer Menge bei der Reaktion entsteht. Dieser Rückstand wird mit Essigester ausgekocht. Hierbei zerfällt das Ammoniumsalz und die freie Aminsäure löst sich in dem Ester auf. Diese Lösung wurde getrennt eingedampft. Der zuerst abfiltrierte Essigester schied im Luftstrom eingedampft die α-Aminsäure als weiße krystallinische Substanz ab, die mit der früher erhaltenen Aminsäure vereinigt wurde. Das Filtrat wurde unter oftmaligem Rühren bis auf einige Kubikzentimeter eingedampft, wobei das Diamid recht unrein sich ausschied, und außer α-Aminsäure auch etwas trans-l-Säure enthielt. Dasselbe wird durch Krystallisation aus Essigester gereinigt, indem man auf einem schwach siedenden Wasserbade das Diamid in einer nicht genügenden Menge trocknem Essigester auflöst. Der größte Teil der Aminsäure bleibt dann zurück. Die Lösung läßt man unter fleißigem Rühren freiwillig

Digitized by Google

bis auf einige Kubikzentimeter eindampfen. Dann wird abfiltriert, und die Operation wiederholt. Die Isofenchocamphersäure bleibt in der Mutterlauge. Aus 4 g Säure wurde bei vorsichtigem Arbeiten 1—1,5 g Diamid erhalten. Weniger gut kann man statt des Essigesters beim Einleiten von Ammoniakgas Äther verwenden.

Wird das Dichlorid in 25 proz. wäßriges Ammoniak getröpfelt, so entsteht ebenfalls das Diamid, aber es bildet sich mehr α-Aminsäure und das Diamid behält hartnäckig Cl-haltige Bestandteile zurück.

Den Schmelzpunkt des reinen Diamides fand ich zu 95—97°. Es reagiert völlig neutral, löst sich leicht in Alkohol, Wasser, Eisessig und Essigester, schwer in Äther, nicht in Petroläther. Die Krystalle sind oft klein und undeutlich, doch sieht man hin und wieder prismatische Krystalle mit schiefen Endflächen.

I. 0,1048 g gaben 11,8 ccm Stickgas bei 16,5° u. 760 mm Druck.
II. 0,1611 g „ 17,8 ccm „ „ 16° u. 759 mm „
III. 0,1122 g „ 12,6 ccm „ „ 18,5° u. 762 mm „
IV. 0,0849 g „ 9,7 ccm „ „ 17° u. 758 mm „

	Ber. für		Gef.			
	$C_{10}H_{18}O_2N_2$	$C_{10}H_{18}O_2N_2 + H_2O$	I	II	III	IV
N	14,14	12,96	13,14	12,90	13,03	13,27

Eine C- und H-Bestimmung ist bei dem trans-d-Diamid angeführt. Die Analysen beziehen sich auf vier verschiedene Darstellungen.

Die Analysen deuten auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O_3N_2$ hin. Dies könnte das Ammoniumsalz der Aminsäure sein. Daß hier doch das Diamid mit einem Molekül Krystallwasser vorliegt, wird aus folgendem klar: Das Diamid gibt mit Neßlers Reagens keine Fällung; aus der konz. wäßrigen Lösung fällt durch Salzsäure nichts aus, was geschehen müßte, falls das Ammoniumsalz der α- oder β-Aminsäure vorliegen würde. Es wurden auch Ammoniumsalze der Aminsäuren dargestellt; beide sind unbeständig und zerfallen schon beim Liegen an der Luft. Das allersicherste Kriterium ist

Digitized by Google

aber eine Mischprobe der beiden aktiven Diamide, denn hierdurch wird das trans-d,l-Diamid erhalten, das wasserfrei ist und leichter in reiner Form dargestellt werden kann. Werden die Diamide in Essigesterlösung zusammengemischt, so krystallisiert das trans-d,l-Diamid sofort aus; es schmilzt bei 202—203°. (Das reine trans-d,l-Diamid schmolz bei 202—204°.) Mit dem d,l-Diamid gab dieses durch Zusammenmischen erhaltene Diamid keine Schmelzpunktsveränderung.

Eine Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, denn das Diamid zerfällt schon bei 100° und geht unter Ammoniakentwicklung in Aminsäure über. Bei 120—130° zerfällt es schnell. Im Vakuum über Kalk wird kein Wasser abgegeben, auch nimmt der Stickstoffgehalt nicht ab.

Daß das Diamid aus Essigester mit Krystallwasser krystallisiert, war ja etwas Unerwartetes, aber beim Abdampfen absorbiert der Ester so viel Wasser, daß das Diamid mit Krystallwasser auskrystallisieren kann. Wenn man eine Essigesterlösung des Diamides im Vakuum über Kalk eindampft, krystallisiert kein Diamid aus, sofort aber, wenn einige Tropfen Wasser hinzugefügt werden.

Als meine Versuche schon beendet waren, teilte Bredt[1]) mit, daß das Diamid der l-Isocamphersäure mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisiert.

Eine Bestimmung des Drehungsvermögens gab:

S = 0,2715 g; L (Alkohol) = 3,8628 g; p = 6,567; d_4^{20} = 0,8101; l = 5 cm; α_D^{17} = + 0,17°; $[\alpha]_D^{17}$ = + 6,37°.

Die *α-Aminsäure* wurde, wie schon früher erwähnt, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diamides erhalten. Der in Essigester schwerer lösliche Anteil wurde mehrmals aus Essigester umkrystallisiert und die Säure auf diese Weise rein gewonnen. Schmelzp. 210—211°. Sie ist unlöslich in Äther und Petroläther, schwer lös-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1422 (1912).

Digitized by Google

lich in Benzol, Chloroform und Essigester. Aus Wasser krystallisiert sie unter Zersetzung in hemimorphen Nadeln oder langen Prismen, aus Chloroform oder Essigester ebenfalls in Nadeln.

0,1039 g entspr. 0,0203 g NaOH. Ber. für $C_9H_{16}NO.CO_2H$ 0,0209 g.

0,1399 g gaben 8,6 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_2N$	Gef.
N	7,04	7,06

S = 0,3194 g; L (Alkohol) = 18,9482 g; p = 1,658; $d_4^{19} = 0,7959$; l = 2 dm; $\alpha_D^{18} = -0,21°$; $[\alpha]_D^{18} = -7,94°$.

Die Ausbeute an α-Aminsäure ist sehr gering; aus 5 g Säure wurde 0,5—0,7 g erhalten. Wird sie mit der cis-l-α-Aminsäure gemischt, so ist der Schmelzpunkt der Mischung unscharf bei 205°, aber erst bei 220° ist alles verflüssigt.

Die *β-Aminsäure*. 1 g Diamid, 15 g Wasser und die berechnete Menge Ätznatron wurden eine Stunde lang gekocht; Ammoniakentwicklung war dann nicht mehr wahrzunehmen. Es wurde mit Salzsäure angesäuert; nach einiger Zeit krystallisierte die β-Aminsäure in großen Krystallen aus, die in Wasser verhältnismäßig leicht löslich sind. Daher wurde aus Chloroform oder Essigester umkrystallisiert und ein Teil des Lösungsmittels abgedampft. Nadeln vom Schmelzp. 179—180°. Die Säure ist unlöslich in Äther und Petroläther, löslich in Alkohol, warmem Chloroform, Essigester und Wasser. Beim Kochen mit Wasser wird die Aminsäure nicht verseift. Eine Mischprobe mit der cis-l-β-Aminsäure schmolz bei 176°. Die Ausbeute an roher Aminsäure ist quantitativ.

0,0888 g entspr. 0,0181 NaOH. Ber. für $C_9H_{16}ON.CO_2H$ 0,0179 g.

0,1019 g gaben 6,0 ccm Stickgas bei 17° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_2N$	Gef.
N	7,04	6,85

S = 0,1157 g; L (Alkohol) = 6,6924 g; p = 1,700; $d_4^{19} = 0,7967$; l = 1 dm; $\alpha_D^{17} = -0,13°$; $[\alpha]_D^{17} = -9,57°$.

Sowohl die α- als auch die β-Aminsäure scheint

Digitized by Google

beim Erhitzen das Anhydrid der cis-l-Säure zu geben. Doch habe ich nicht genügend Material gehabt, um dies endgültig konstatieren zu können. Auch die anderen trans-Aminsäuren scheinen das Anhydrid der entsprechenden cis-Säuren zu geben.

2. Die trans-d-Isofenchocamphersäure.

Ähnlich wie die trans-l-Säure dargestellt. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Wird aus Wasser umkrystallisiert und wird hieraus in schmalen Prismen erhalten. Schmelzp. 149—150,5°. Gibt mit der cis-d-Säure eine Schmelzpunktserniedrigung von 8°.

0,1013 g entspr. 0,0406 NaOH. Ber. für $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ 0,0406 g.

0,1589 g gaben 0,3480 CO_2 und 0,1168 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	59,96	59,73
H	8,06	8,23

S = 0,7365 g; L (Alkohol) = 6,4348 g; p = 10,270; d_4^{20} = 0,8186; l = 1 dm; α_D^{20} = + 0,35°; $[\alpha]_D^{20}$ = + 4,16°.

S = 0,4804 g; L (Alkohol) = 4,6856 g; p = 9,299; d_4^{20} = 0,8183; l = 1 dm; α_D^{21} = + 0,32°; $[\alpha]_D^{21}$ = + 4,21°.

100 g Wasser lösen bei 25° 0,460 g der Säure.

Das Leitvermögen und der Dissoziationskoeffizient bei 25° waren:

r	$l \times 10^6$	μ	$100\,k$
64	277,7	17,77	0,00419
128	194,0	24,83	0,00418
256	135,3	34,64	0,00420
512	93,6	47,92	0,00420
∞	—	352	—

K = 0,00419

Der *Dimethylester* wurde wie der der trans-l-Säure dargestellt. Die Ausbeute an Neutralester war 88 Proz., an Estersäure 7 Proz. der Theorie.

Siedep.$_8$ = 115—117°. Siedep.$_{757}$ = 248—249°.

0,1913 g gaben 0,4440 CO_2 und 0,1516 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_4$	Gef.
C	63,11	63,30
H	8,84	8,87

$d_4^{20} = 1,0467$; $n_D^{18} = 1,45267$; MR. ber. 58,72; MR. gef. 58,66; $l = 2,5$ cm; $\alpha_D^{18} = -0,30°$; $[\alpha]_D^{18} = -1,14°$.

Der *Diäthylester* wurde durch dreistündiges Kochen von 5 g Säure, 32 g Alkohol und 2 ccm Schwefelsäure in 89 Proz. Ausbeute erhalten. Estersäure entstand zu 2 Proz. der Theorie.

Siedep.$_{12}$ 138—140°. Siedep.$_{750}$ 266—267°.

0,2298 g gaben 0,5524 CO_2 und 0,1946 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{24}O_4$	Gef.
C	65,58	65,56
H	9,44	9,48

$d_4^{20} = 1,0057$; $n_D^{18} = 1,44656$; MR. ber. 67,96; MR. gef. 67,79; $l = 5$ cm; $\alpha_D^{20} = -0,53°$; $[\alpha]_D^{20} = -1,05°$.

Das *Dianilid* schmolz nach Umkrystallisation aus wasserhaltigem Alkohol bei 190—191°. Dasselbe krystallisiert in etwas schiefen prismatischen Krystallen. In Wasser und Petroläther ist es unlöslich, schwer in Äther, recht leicht in Essigester und Eisessig löslich. Die Ausbeute war gleich dem Gewichte der angewandten Säure.

0,2072 g gaben 14,7 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{26}O_2N_2$	Gef.
N	8,00	8,14

$S = 0,5800$ g; L(Alkohol) = 6,6472 g; $p = 8,925$; $d_4^{20} = 0,8139$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = -1,33°$; $[\alpha]_D^{17} = -20,30°$.

Das *Diamid* schmolz bei 95—96° nach Reinigung aus Essigester. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Tetrachlormethan und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Auch in Chloroform und Benzol löst es sich etwas beim Kochen. Krystallisiert aus Essigester in schlecht ausgebildeten Krystallen. Beim Umkrystallisieren geht viel verloren, so daß aus 4 g Säure nur 1 g Diamid erhalten wurde.

Digitized by Google

0,1035 g gaben 0,2120 CO_2 und 0,0890 H_2O.
0,0924 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 18,5° u. 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2N_2 + H_2O$	Gef.
C	55,51	55,86
H	9,33	9,62
N	12,96	13,03

S = 0,2372 g; L (Alkohol) = 3,7134 g; p = 6,004; $d_4^{20} = 0,8061$; l = 5 cm; $\alpha_D^{17} = -0,15°$; $[\alpha]_D^{17} = -6,18°$.

Auch dies Diamid scheint mit 1 Mol. Krystallwasser zu krystallisieren. Es zerfällt langsam bei 100°, schnell bei 120—130°.

Die *α-Aminsäure* schmolz bei 210—211°. In Äther und Petroläther ist dieselbe unlöslich. Krystallisiert aus Essigester in Nadeln oder schmalen Prismen. Aus Wasser werden hemimorphe Prismen erhalten, die jedoch teilweise zersetzt sind. Die Ausbeute war schlecht, so daß es schwer war, Material für die Untersuchung darzustellen.

0,0762 g entspr. 0,0148 NaOH. Ber. für $C_9H_{16}ON.CO_2H$ 0,0153 g.
0,1308 g gaben 8,1 ccm Stickgas bei 18° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
N	7,04	7,17

S = 0,1114 g; L (Alkohol) = 6,9838 g; p = 1,570; $d_4^{20} = 0,7968$; l = 1 dm; $\alpha_D^{18} = +0,10°$; $[\alpha]_D^{18} = +7,98°$.

Die *β-Aminsäure* schmilzt bei 179—180°. Nicht löslich in Äther, Petroläther und Tetrachlormethan, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig. Aus Essigester, Chloroform und Wasser kann die Aminsäure umkrystallisiert werden und wird dabei in Nadeln erhalten. Die Ausbeute an roher Säure war fast quantitativ.

0,0908 g entspr. 0,0184 NaOH. Ber. für $C_9H_{16}ON.CO_2H$ 0,0183 g.
0,1026 g gaben 6,4 ccm Stickgas bei 18° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
N	7,04	7,23

S = 0,1067 g; L (Alkohol) = 6,2530 g; p = 1,678; $d_4^{20} = 0,7958$; l = 1 dm; $\alpha_D^{17} = +0,13°$; $[\alpha]_D^{17} = +9,71°$.

Digitized by Google

3. Die trans-d,l-Isofenchocamphersäure.

Diese Säure ist schon von Aschan[1]) dargestellt worden.

Das Anhydrid der cis-d,l-Säure ist beständiger gegen Wasser als die aktiven Anhydride. Die Trennung des Anhydrids von der trans-Säure kann mit Sodalösung ausgeführt werden, obgleich die so erhaltene trans-Säure noch nicht ganz rein ist, sie schmilzt so gewonnen bei 169—170,5°. Ein etwas besseres Resultat gibt Natriumbicarbonat, die Säure schmolz dann bei 171—172°. Durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff habe ich eine noch reinere Säure gewonnen. Die von Anhydrid befreite Säure schmolz bei 170°. Nach einmaliger Krystallisation war sie rein und schmolz bei 173—174°. Wird sie mit der cis-d,l-Säure gemischt, so schmilzt die Mischprobe bei 143°.

Über die durch Zusammenmischen dargestellte trans-d,l-Säure siehe bei der trans-l-Säure.

0,1036 g entspr. 0,0421 NaOH. Ber. für $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ 0,0415 g.
0,1466 g gaben 0,3212 CO_2 und 0,1090 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	59,96	59,76
H	8,06	8,32

Eine 10,14 prozentige Alkohollösung war in 1-dm-Rohr inaktiv.

100 g Wasser lösen bei 25° 0,180 g der Säure. Aschan gibt (a. a. O.) 0,1506 g bei 22° an.

Das Leitvermögen und der Dissoziationskoeffizient bei 25° waren:

v	$l \times 10^6$	μ	$100\,k$
128	193,8	24,81	0,00418
256	135,4	34,66	0,00420
512	93,84	48,05	0,00421
∞	—	352	—

$K = 0{,}00420$

Der *Dimethylester* wurde ähnlich wie der der trans-l-Säure dargestellt. Ausbeute 74 Proz. der Theorie.

[1]) Diese Annalen 387, 56—57 (1912).

Digitized by Google

Siedep.$_{10}$ 115—118°. Siedep.$_{757}$ 247—248°.

0,1616 g gaben 0,3734 CO_2 und 0,1280 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_4$	Gef.
C	63,11	63,02
H	8,84	8,86

$d_4^{20} = 1{,}0448$; $n_D^{15,5} = 1{,}45176$; MR. ber. 58,72; MR. gef. 58,69;

Der *Diäthylester* wurde so wie der der trans-d-Säure dargestellt. Ausbeute 83 Proz. Diäthylester und 6 Proz. Estersäure.

Siedep.$_{750}$ 264—265°. Siedep.$_{14}$ 139—140°.

0,1844 g gaben 0,4421 CO_2 und 0,1570 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{24}O_4$	Gef.
C	65,58	65,39
H	9,44	9,53

$d_4^{20} = 1{,}0035$; $n_D^{16} = 1{,}44576$; MR. ber. 67,96; MR. gef. 67,88.

Das *Dianilid* schmolz bei 185—187°. Aus 3 g Säure wurde 2 g Dianilid gewonnen. Es ist unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht löslich in Eisessig und Alkohol. Aus wasserhaltigem Alkohol wird es in langen prismatischen Krystallen mit schiefen Endflächen erhalten.

0,2078 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 20° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{26}O_2N_2$	Gef.
N	8,00	8,10

Das *Diamid* wurde ähnlich wie die aktiven Diamide dargestellt, doch muß die Trennung des Diamides von der α-Aminsäure auf andere Weise ausgeführt werden. Als der vom Ungelösten abfiltrierte Essigester ein wenig eindampfte, schied sich das Diamid als weiße, krystallinische Substanz aus und nicht die α-Aminsäure. Dasselbe wurde mehrmals mit Essigester ausgekocht, die Lösungen wurden auf ein kleineres Volumen eingedampft, das Diamid abfiltriert und mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde es rein erhalten und die α-Aminsäure blieb in den Mutterlaugen zurück. Das Amid zerfällt beim Schmelzen, noch schneller bei 230°. Ausbeute: 1,5 g aus 3,5 g Säure.

Digitized by Google

Das Diamid ist schwer löslich in Petroläther, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Wasser und kochendem Essigester. Schlecht ausgebildete Krystalle vom Schmelzp. 202—204°, die wasserfrei sind.

0,1564 g gaben 19,2 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2N_2$	Gef.
N	14,14	14,12

Man kann das Diamid auch aus dem Dichlorid mit wäßrigem Ammoniak erhalten. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nachdem der Alkohol abgedampft ist, wird das Diamid wie oben gereinigt. Aus 3 g Säure wurden 1,7 g Diamid erhalten.

Die *α-Aminsäure* entsteht in geringer Menge bei der Darstellung des Diamids. Die dabei erhaltenen Mutterlaugen werden zur Trockne eingedampft, dann in warmem Essigester gelöst. Das zuerst Auskrystallisierte wurde abfiltriert, es war hauptsächlich das Diamid. Das Filtrat wurde im Luftstrom eingedampft. Hierbei krystallisierte die α-Aminsäure aus und die Isofenchocamphersäure blieb in der Lösung. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt. Auch kann man die unreine Aminsäure aus Wasser umkrystallisieren, es bleibt dann das Diamid in der Mutterlauge zurück. Darauf wird einige Male mit Äther ausgekocht, um Isofenchocamphersäure zu entfernen, schließlich wird aus Essigester umkrystallisiert.

Die α-Aminsäure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in warmem Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther. Krystallisiert aus Essigester in undeutlichen Nadeln, aus Wasser in hemimorphen Prismen. Aus den Mutterlaugen des Diamids, für dessen Darstellung 6,5 g Säure gedient hatten, wurden nur etwa 0,15 g Aminsäure erhalten. Schmelzp. 205°. Um ihn zu kontrollieren, wurden gleiche Teile der aktiven trans-α-Aminsäuren zusammengemischt. Die Mischung schmolz bei 206° und gab mit dieser d,l-Aminsäure keine Schmelzpunktsveränderung.

Digitized by Google

0,0286 g gaben 1,76 ccm Stickgas[1]) bei 17° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
N	7,04	7,18

Die *β-Aminsäure* wurde durch Verseifung des Diamids erhalten. Sie löst sich leicht in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, in Chloroform, Essigester und warmem Wasser. Krystallisiert gut aus Chloroform oder Wasser, schlechter aus Essigester. Am besten krystallisiert man aus Chloroform und läßt einen Teil des Lösungsmittels verdampfen. Schmelzp. 151—152° (aus Chloroform). Die Krystalle sind nadelförmig, hemimorph und enthalten 1 Mol. Krystallchloroform, das bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei 100° oder im Vakuum fortgeht. Die durchsichtigen, glänzenden Krystalle werden hierbei trübe und zerfallen. Die chloroformfreie Aminsäure schmilzt etwas höher, nämlich bei 155—156°

0,2455 g nahmen beim Erhitzen auf 100° um 0,0910 g ab.

0,1396 g lufttrockene β-Aminsäure gaben 5,2 ccm Stickgas bei 19° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N + CHCl_3$	Gef.
$CHCl_3$	37,48	37,07
N	4,40	4,35

0,1036 g lufttrockene Säure entspr. 0,0138 NaOH. Ber. für $C_9H_{16}NO.CO_2H + CHCl_3$ 0,0130 g.

0,0818 g chloroformfreie β-Aminsäure entsp. 0,0164 NaOH. Ber. für $C_9H_{16}NO.CO_2H$ 0,0165 g.

Die Aminsäure scheint auch mit Krystallwasser zu krystallisieren, doch habe ich dies wegen Mangel an Material nicht näher untersucht. Die Krystalle aus Wasser sind sechseckige glänzende Tafeln, die bei 155 bis 156° schmelzen. Beim Erhitzen auf 100° werden die Krystalle trübe.

[1]) Über Wasser gemessen.

Digitized by Google

Formaldehyd und Pflanzensynthesen.

(Berichtigung zur Abhandlung: „Über Tetrahydroisochinolinsynthesen“ von Decker und Becker);

von *H. Decker.*

Wie mir Hr. Professor Amé Pictet noch vor dem Erscheinen der oben genannten Arbeit (Ann. **395**, 342 [1913]), leider aber zu spät, um eine Änderung auszuführen, mitteilt, sind die in dem letzten Passus dieser Arbeit (S. 361) unter der Überschrift: „*Formaldehyd und Pflanzenstoffsynthesen*“ enthaltenden Gedanken bereits von ihm ausgesprochen worden. Dies ist zu ersehen aus einem am 18. Februar 1905 in Neuenburg vor der Schweizerischen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage, publiziert in den „Archives des Sciences Physiques et Naturelles (Genf)“ Bd. **19**, 329—352 (1905), und ferner aus einem Vortrage, den Professor Pictet am 2. Juni 1905 vor der Pariser chemischen Gesellschaft hielt, abgedruckt in dem Bulletin 1906. Auch in deutschen Publikationen ist die Pictetsche Hypothese mehrfach erwähnt, so Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1166 und 3784 (1907) und Archiv für Pharmazie **244**, 389 (1906). Die Hypothese über die Rolle des Formaldehyds als methylierendes Agens in der Pflanze stammt also vollkommen von A. Pictet, und meine Versuche stellen lediglich eine experimentelle Bestätigung dieser Theorie dar, ebenso wie die Versuche der Anwendung der Eschweilerschen Reaktion auf Phenäthylamin (Decker u. Becker, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2402 [1912]), die zu einer glatten Methylierung geführt haben.

Berichtigungen.

Bd. 393 S. 194, Zeile 5 v. o. lies: $C_{14}H_6N_2S_2$ statt $C_{14}H_6N_2S$.
S. 223, „ 12 v. o. „ : *Ameisensäure*ester statt Essigester.
S. 223, „ 13 v. u. „ : Acet*at* statt Acetal.

(Geschlossen den 13. März 1913.)

Digitized by Google

Register

über

Band 393, 394, 395 und 396,

bearbeitet von Dr. *E. Weitz.*

Sachregister.

A.

Abspaltung arom. gebund. Wasserstoffs u. Verknüpfg. arom. Kerne durch $AlCl_3$, Scholl-Seer **394**, 111ff.

Acetale unges. Ketone, Straus **393**, 257, 306.

Acetenyläther v. Anthrachinonmercaptanen, Gattermann **393**, 119, 142, 143, 173.

Acetessigsäure, $C_4H_6O_3$.

Acetonazocyanid, $C_4H_5ON_3$.

Acetylcarbinol, $C_3H_6O_2$.

Acetylenäther v. Anthrachinonmercaptanen, Gattermann **393**, 119, 147, 155.

Acetyl-methyltriazol, $C_5H_7ON_3$.
— -phenäthylamin, $C_{10}H_{13}ON$.
— -phenylessigsäure, $C_{10}H_{10}O_3$.

Aldehyde, Synth. arom. — (Ersatz v. Halogen durch Carbonyl), Gattermann **393**, 215ff.; Ersatz des O durch 2H, Wolff **394**, 86, 100ff.

Aldehydo-methylphenoxypropionsäure, $C_{11}H_{12}O_4$.
— -phenoxypropionsäure, $C_{10}H_{10}O_4$.

Alkylbromide, Verlauf der intramol. Umlag., Michael-Zeidler **393**, 81ff., Einfl. der Reinheit 82, von Katalysat. 89.

Alkylidenamine, quatern. Salze der — u. Methode der Alkylierg. prim. Amine zu sek., Decker-Becker **395**, 362ff.

Alkylierung, der Oxycarbonsäureester des Cumarons, Thionaphthens u. Indols (mit Dialkylsulfat u. mit Jodalkyl), v. Auwers **393**, 338ff.; — prim. Amine zu sek., Decker-Becker **395**, 362ff.

o-Alkylphenole, Einw. v. HNO_3 auf Halogenderivv. der —, Zincke **394**, 1ff.

Allyl-acetessigsäure, $C_7H_{10}O_3$.
— -benzoylessigsäure, $C_{12}H_{12}O_3$.

Aluminiumchlorid, Abspalt. arom. geb. Wasserstoffs u. Verknüpfg. arom. Kerne durch —, Scholl-Seer **394**, 111ff., Wirkungsweise 137.

Amine, des Anthrachinons, Überf. in Rhodanide, Gattermann **393**, 114, Diazotierg. 132, 135; Negat. substit. aromat. —, Kuppl. der Diazoverb. von

Digitized by Google

— — — — mit den Sulfosäuren v. α-Naphthol u. α-Naphthylamin, Gattermann-Liebermann **393**, 198ff., Diazotierg. dieser Amine 200; Einw. von Arylaminen auf Ketochloride unges. Ketone, Straus **393**, 274ff.; Verh. prim. — geg. Diazoanhydride, Wolff **394**, 26, 48, dito geg. Diazobenzolimid 59ff.; Acylierung, Decker **395**, 282ff.; Alkylierg. prim. — zu sek., Decker-Becker **395**, 362ff.

Aminoanthrachinon-carbonsäure, $C_{15}H_9O_4N$.
— -mercaptan, $C_{14}H_9O_2NS$.
— -rhodanid, $C_{15}H_8O_2N_2S$.
— -sulfosäure, $C_{14}H_9O_5NS$.

Aminoanthrachinothiazol, $C_{14}H_8ON_2S$.

Aminoanthrachinoylthioglykolsäure, $C_{16}H_{11}O_4NS$.

Amino-anthranol, $C_{14}H_{11}ON$.
— -anthron, $C_{14}H_{11}ON$.
— -äthylbenzol, $C_8H_{11}N$.
— -chinolin, $C_9H_8N_2$.
— -cyananthrachinon, $C_{15}H_8O_2N_2$.
— -diphenylamin, $C_{12}H_{12}N_2$.
— -ketone, Kond. mit Ketonen u. Ketonsäureestern zu Pyrrolen, Piloty-Hirsch **395**, 63ff.
— -malonyldiamid (s. $C_{30}H_{31}O_8N_3$), Bldg. e. substit. — aus Formylhomopiperonylamin, Decker u. Mitarb. **395**, 317.
— -naphtholsulfosäure, $C_{10}H_9O_4NS$.
— -phenyl-guanidophenetylthioharnstoff, $C_{16}H_{19}ON_5S$.
— - — -phenetylguanidothioharnstoff, $C_{16}H_{19}ON_5S$.
— -terephthalsäure, $C_8H_7O_4N$.
— -thio-anisol, C_7H_9NS.
— - — -phenetol, $C_8H_{11}NS$.
— xylylaldehyd, $C_9H_{11}ON$.

Anilguanido-phenetylthioharnstoff, $C_{16}H_{19}ON_5S$.
— -tolylthioharnstoff, $C_{15}H_{17}N_5S$.

Anilino-anthranol, $C_{20}H_{15}ON$.
— -anthron, $C_{20}H_{15}ON$.
— -isochinoliniumbase, $C_{13}H_{14}ON_2$.
— -phenylazimidochinon, $C_{18}H_{12}O_2N_4$.

Anil-phenetylguanidothioharnstoff, $C_{16}H_{19}ON_5S$.
— -tolylguanidothioharnstoff, $C_{15}H_{17}N_5S$.

Anisyl-dithiobiuret, $C_9H_{11}ON_3S_2$.
— -guanidoanisyl-ψ-thiobenzylharnstoff, $C_{23}H_{24}O_2N_4S$.
— - — -thioharnstoff, $C_{16}H_{16}O_2N_4S$.
— -thiuret, $C_9H_9ON_3S_2$.

Anthracen (s. a. Anthronderivate), Oxyazoverbb. u. Chinonphenylhydrazone, Meyer-Zahn **396**, 152ff.; Halogenverbb., Meyer-Zahn **396**, 166ff.

Anthrachinodithiazol, $C_{14}H_6N_2S_2$.

Anthrachinon: Mercaptane (s. d.), Gattermann **393**, 113ff.; Rhodanide (s. d.) 114, 116, 123; Amine, Diazotierg. 132, 135.
— -anil, $C_{20}H_{13}ON$.
— -chlorid, $C_{14}H_8Cl_4$.
— -dimercaptan, $C_{14}H_8O_2S_2$.
— -dirhodanid, $C_{16}H_6O_2N_2S_2$.
— -dithioglykolsäure, $C_{18}H_{12}O_6S_2$.
— -mercaptan, $C_{14}H_8O_2S$.
— - — -carbonsäure, $C_{15}H_8O_4S$.
— - — -sulfosäure, $C_{14}H_8O_5S_2$.

Anthrachinonylnaphthylketon, $C_{25}H_{14}O_3$.

Anthrachino-thiazol, $C_{14}H_7ONS$.
— - — -carbonsäure, $C_{15}H_7O_3NS$.
— -thiophen, $C_{15}H_8OS$.

Anthrachinoylthioglykolsäure, $C_{16}H_{10}O_4S$.

Anthranol, $C_{14}H_{10}O$.

Anthron, $C_{14}H_{10}O$.
— -derivate, Desmotropie, Meyer-Sander **396**, 133ff.

Arsen, vermeintl. Existenz von zweiwert. —, Schlenk **394**, 216ff.
— -dijodid, Darst., Struktur, Mol.-Gew., Schlenk **394**, 217, 218.

Äther d. Anthrachinonmercaptane (s. d. Mercapt.), Gattermann **393**, 119.

Äthoxy-äthyläther von Anthrachinonmercaptanen, Gattermann **393**, 119, 145, 154.
— -benzaldehyd, $C_9H_{10}O_2$.

Digitized by Google

Äthoxy-benzhydrol, $C_{15}H_{16}O_2$.
— -cumarilsäure, $C_{11}H_{10}O_4$.
— -cumaron, $C_{10}H_{10}O_2$.
— -thionaphthen, $C_{10}H_{10}OS$.
— - — -carbonsäure, $C_{11}H_{10}O_3S$.
— -vinyläther der Anthrachinonmercapt., Gattermann **393**, 119, 146.

Äthyl-acetessigsäure, $C_6H_{10}O_3$.
— -amylketon, $C_8H_{16}O$.
— -anilin, $C_8H_{11}N$.
— -benzoylessigsäure, $C_{11}H_{12}O_3$.
— -chinolyl-carbinol, $C_{12}H_{13}ON$.
— - — -keton, $C_{12}H_{11}ON$.
— -cumaranon, $C_{10}H_{10}O_2$.
— - — -carbonsäure, $C_{11}H_{10}O_4$.
— -cyclopentancarbonsäure, $C_8H_{14}O_2$.
— -dimethylpyrrol, $C_8H_{13}N$.

Äthylen-dibenzospiropyran, $C_{19}H_{14}O_2$.
— -mercaptan, $C_2H_6S_2$.

Äthyl-methyltriazol, $C_5H_9N_3$.
— - — -carbonsäure, $C_6H_9O_2N_3$.
— -norhydratinin, $C_{12}H_{13}O_2N$.
— -phenäthylamin, $C_{10}H_{15}N$.
— -propionylcyclopentan, $C_{10}H_{18}O$.
— -propionylfluoren, $C_{18}H_{18}O$.
— -triazol, $C_4H_7N_3$.
— - — -carbonsäure, $C_5H_7O_2N_3$.
— - — -dicarbonsäure, $C_6H_7O_4N_3$.

Azofarbstoffe, Konstit. der — aus den Sulfosäuren von α-Naphthol oder α-Naphthylamin u. negat. substit. Aminen, Gattermann-Liebermann **393**, 198ff., Darst 201, Spaltg. 202.

B.

Benzal-aceton, $C_{10}H_{10}O$.
— -acetophenon, $C_{15}H_{12}O$.
— - — -sulfhydrat, $C_{15}H_{14}OS$.
— -desoxybenzoin, $C_{21}H_{16}O$.

Benzanthron ($C_{17}H_{10}O$), substit. —e aus Naphthylphenylketonen, Scholl-Seer **394**, 116ff.

Benzolazoanthranol, $C_{20}H_{14}ON_2$.

Benzopyryliumverbindungen, tricycl., Borsche-Geyer **393**, 29ff.

Benzoyl-carbinol, $C_8H_8O_2$.
— -essigsäure, $C_9H_8O_3$.

Benzoyl-homopiperonylamin, $C_{16}H_{15}O_3N$.
— -propionsäure, $C_{10}H_{10}O_3$.
— -pyranthron, $C_{37}H_{18}O_3$.
— -pyren, $C_{23}H_{14}O$.

Benzthiophanthron, $C_{15}H_8OS$.

Benzyl-acetessigsäure, $C_{11}H_{12}O_3$.
— -benzoylessigsäure, $C_{16}H_{14}O_3$.
— -desoxybenzoinsulfosäure, $C_{21}H_{18}O_4S$.
— -dihydroisochinolin, $C_{16}H_{15}N$.
— -disulfid, $C_{14}H_{14}S_2$.

Benzyliden-acetessigsäure, $C_{11}H_{10}O_3$.
— -benzoylessigsäure, $C_{16}H_{12}O_3$.
— -phenylbuttersäure, $C_{17}H_{16}O_2$.

Benzyl-methyltriazol, $C_{10}H_{11}N_3$.
— - — -carbonsäure, $C_{11}H_{11}O_2N_3$.
— -norhydrastinin, $C_{17}H_{15}O_2N$.
— -phenylbuttersäure, $C_{17}H_{18}O_2$.
— -sulfid, $C_{14}H_{14}S$.
— -triazolcarbonsäure, $C_{10}H_9O_2N_3$.
— -zimtsäure, $C_{16}H_{14}O_2$.

Biphenylcarbonsäure, $C_{13}H_{10}O_2$.

Biphenylenanisylchlormethan, $C_{20}H_{15}OCl$.

Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$.

Brom-äthyläther v. Anthrachinonmercaptanen. Gattermann **393**, 119, 141, 153, 172.
— -benzaldehyd, C_7H_5OBr.
— -benzyldesoxybenzoin, $C_{21}H_{17}OBr$.
— -campersäure, $C_{10}H_{15}O_4Br$.
— -chinolin-aldehyd, $C_{10}H_6ONBr$.
— -— -carbonsäure, $C_{10}H_6O_2NBr$.
— -dianthron, $C_{28}H_{17}O_2Br$.
— -dinitrophenylbenzylsulfid, $C_{13}H_9O_4N_2SBr$.
— -diphenylinden, $C_{21}H_{15}Br$.
— -thioanisol, C_7H_7SBr.
— -wasserstoff, Reinigung, Michael-Zeidler **393**, 103.
— -xylylaldehyd, C_9H_9OBr.

Butadienkautschuk $(C_8H_{12})_x$.

C.

Camphan, $C_{10}H_{18}$.
— -säure, $C_{10}H_{14}O_4$.

Campher, $C_{10}H_{16}O$.
— -säure, $C_{10}H_{16}O_4$.

Camphonensäure, $C_9H_{14}O_2$.

Digitized by Google

Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$.
Carboxyphenyl-mercaptobuttersäure, $C_{11}H_{12}O_4S$.
— -thiomilchsäure, $C_{10}H_{10}O_4S$.
Carvon, $C_{10}H_{14}O$.
Carvoxim, $C_{10}H_{15}ON$.
Catechin, $C_{15}H_{14}O_6$.
— -carbonsäure, $C_{16}H_{14}O_8$.
Chinolanole, Konstit., Decker-Becker **395**, 374.
Chinolinaldehyd, $C_{10}H_7ON$.
o-Chinolylketone, Howitz-Köpke **396**, 38ff.
Chinone, Anlag. an Diazobenzolimid, Wolff **394**, 68ff.
Chinonphenylhydrazone d. Anthracens, Meyer-Zahn **396**, 152ff.
Chlor-amino-anthrachinon, $C_{14}H_8O_2NCl$.
— - — -chinolin, $C_9H_7N_2Cl$.
— -anthrachinon-mercaptan, $C_{14}H_7O_2ClS$.
— - — -rhodanid, $C_{15}H_6O_2NClS$.
— -anthrachinoylthioglykolsäure, $C_{16}H_9O_4ClS$.
— -benzoylcarbinol, $C_8H_7O_2Cl$.
— -camphersäure. $C_{10}H_{15}O_4Cl$.
— -carbinole unges. Ketone s. Ketone.
— -mandelsäure, $C_8H_7O_3Cl$.
— -methyläther, v. unges. Ketonen, s. d. Ketone.
— - — -mandelsäure, $C_9H_9O_3Cl$.
— -nitrochinolin, $C_9H_5O_2N_2Cl$.
Chlorophyll, Zur Chemie des —, Marchlewski **395**, 194ff.; Einführg. v. Mg in Derivv. d. —, Willstätter-Forsén **396**, 180ff., Bildg. v. — a aus Phäophytin a 184, 190, Art der Bindung des Mg in — 185.
Chlor-phenyl-chloressigsäure, $C_8H_6O_2Cl_2$.
— - — -isothioharnstoff, $C_7H_7N_2SCl$.
— - — -methoxyessigsäure, $C_9H_9O_3Cl$.
— -toluidin, C_7H_8NCl.
— -vinyläther d. Anthrachinonmercapt., Gattermann **393**, 119, 147.
Chlor-zimtaldehyd, C_9H_7OCl.
Cinnamyliden-acetophenon, $C_{17}H_{14}O$.
— -h-piperonylamin, $C_{18}H_{17}O_2N$.
Citronellal, $C_{10}H_{18}O$.
Cumaron, Oxycarbonsäureester d. — u. Alkylierung, v. Auwers **393**, 338ff.
Cyanmethylphenoxypropionsäure, $C_{11}H_{11}O_3N$.
Cyanophyllin, Willstätter-Forsén **396**, 182, 186.
Cyclo-hexenaceton, $C_9H_{14}O$.
— -hexyl-aceton, $C_9H_{16}O$.
— - — -trimethylcarbinol, $C_{10}H_{20}O$.

D.

Dehydro-camphersäure, $C_{10}H_{14}O_4$.
— -laurolensäure, $C_9H_{12}O_2$.
Diamino-diphenyldithio-äthan. $C_{14}H_{16}N_2S_2$.
— - — -äthylen, $C_{14}H_{14}N_2S_2$.
— -terephthalsäure, $C_8H_8O_4N_2$.
— -toluylsäure, $C_8H_{10}O_2N_2$.
Dianildithiobiuret, $C_{14}H_{15}N_5S_2$.
Dianisyl-dicyandiamid, $C_{16}H_{16}O_2N_4$.
— -guanidothioharnstoff, $C_{16}H_{18}O_2N_4S$.
Diäthoxyäthyläther v. Anthrachinonmercaptanen, Gattermann **393**, 119, 146, 155.
Diäthyl-adipinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$.
— -cyclohexanon, $C_{10}H_{18}O$.
— -diphenylenglykol, $C_{18}H_{20}O_2$.
— -dithioäthylen, $C_6H_{12}S_2$.
— -tetramethylenglykol, $C_{10}H_{20}O_2$.
Diazo-aceton, $C_3H_4ON_2$.
— -acetophenon, $C_8H_6ON_2$.
— -anhydride (1,2,3-Oxydiazole od. Diazoxyde), Wolff **394**, 23ff., Umlagergn., Einw. v. Aminen u. dgl. (Bildg. v. Säureamiden u. Triazolen) 26ff., 44, 48, Konstit. 31.
— -benzolimid, $C_6H_5N_3$.
— -ketone, Wolff **394**, 23ff., Umlagerungen (Bildg. v. Carbonsäure, Ag_2O als Katal.) 25ff., 42.

Digitized by Google

Dibenzal-aceton, $C_{17}H_{14}O$.
— -acetophenon-amin, $C_{30}H_{29}O_3N$.
— - — -disulfid, $C_{30}H_{26}O_2S_2$.
Dibenzamil, $C_{12}H_{12}N_2$.
Dibenzoyl-binaphthyl, $C_{34}H_{22}O_2$.
— -pyren, $C_{30}H_{18}O_2$.
Dibenzpyranthron, $C_{38}H_{18}O_2$.
Dibenzyl-acetessigsäure, $C_{18}H_{18}O_3$.
— -dithio-acetylen, $C_{16}H_{14}S_2$.
— - — -äthan, $C_{16}H_{18}S_2$.
— - — -äthylen, $C_{16}H_{16}S_2$.
— -essigsäure, $C_{16}H_{16}O_2$.
— -methan, $C_{15}H_{16}$.
Dibiphenylen-äthylen, $C_{26}H_{16}$.
— -dianisyläthan, $C_{40}H_{30}O_2$.
— -dinitroäthan, $C_{26}H_{16}O_4N_2$.
Dibrom-anthracen, $C_{14}H_8Br_2$.
— - — -tetrabromid, $C_{14}H_8Br_6$.
— - äthyläther v. Anthrachinomercaptanen, Gattermann **393**, 119, 142, 154, 173.
— -toluchinolin, $C_{10}H_7NBr_2$.
Dichlor-acetaldehyd, $C_2H_2OCl_2$.
— -anthracen, $C_{14}H_8Cl_2$.
— - — -tetrabromid, $C_{14}H_8Cl_2Br_4$.
— - — -tetrachlorid, $C_{14}H_8Cl_6$.
— -anthrachinon, $C_{14}H_6OCl_2$.
— -benzalacetophenon, $C_{15}H_{10}OCl_2$.
— -bromanthracen, $C_{14}H_7Cl_2Br$.
— -cinnamylidenacetophenon, $C_{17}H_{12}OCl_2$.
— - — -alkohol, $C_{17}H_{14}OCl_2$.
— -dibenzalaceton, $C_{17}H_{12}OCl_2$.
— -dibromanthracen, $C_{14}H_6Cl_2Br_2$.
— -phenyl-chlorpentadien, $C_{17}H_{13}Cl_3$.
— - — -methoxypentadien, $C_{18}H_{16}OCl_2$.
— - — -oxypentadien, $C_{17}H_{14}OCl_2$.
— - — -pentadien, $C_{17}H_{14}Cl_2$.
Dicinnamylidenaceton, $C_{21}H_{18}O$.
Didimethylaminodiphenylmethan, $C_{17}H_{22}N_2$.
Diheptyldioxychinon, $C_{20}H_{32}O_4$.
Dihexyldioxychinon, $C_{18}H_{28}O_4$.
Dihomopiperonylamin, $C_{18}H_{19}O_4N$.
Dihydro-isochinolin (C_9H_9N), Synthesen a. Acylphenäthylaminen, Decker u. Mitarb. **395**, 299 ff.
— -isochinolylcarbonsäurephenäthylamid, $C_{18}H_{18}ON_2$.
Dihydro-triazole, Absp. v. N, Wolff **394**, 30, Bildg. ders. 69.
Diisobutyldioxychinon, $C_{14}H_{20}O_4$.
Diisopropyldioxychinondimethyläther, $C_{14}H_{20}O_4$.
Dijodchinolin, $C_9H_5NJ_2$.
Diketobuttersäure, $C_4H_4O_4$.
Dimethoxy-äthyläther v. Anthrachinonmercapt., Gattermann **393**, 119, 145.
— -oxy-benzalbisacetophenon, $C_{25}H_{24}O_5$.
— - — -benzoylameisensäure, $C_{10}H_{10}O_6$.
— - — -benzylidenphenylmethylpyrazolon, $C_{19}H_{18}O_4N_2$.
— - — -phenyl-naphthocinchoninsäure, $C_{22}H_{17}O_5N$.
— - — - — -tartronsäure, $C_{11}H_{12}O_8$.
Dimethyl-amino-aminoanthrachinon, $C_{16}H_{14}O_2N_2$.
— - — -anthrachinon-mercaptan, $C_{16}H_{13}O_2NS$.
— - — - — -rhodanid, $C_{17}H_{12}O_2N_2S$.
— - — - — -sulfosäure, $C_{16}H_{13}O_5NS$.
— - — -anthrachinothiazol, $C_{16}H_{12}ON_2S$.
— - — -terephthalsäure, $C_{10}H_{11}O_4N$.
— -butadien, C_6H_{10}.
— - — -kautschuk, $(C_{12}H_{20})_x$.
— -cumaranon, $C_{10}H_{10}O_2$.
— - — -carbonsäure, $C_{11}H_{10}O_4$.
— -cyclo-heptanon, $C_9H_{16}O$.
— - — -hexanol, $C_8H_{16}O$.
— - — -hexanon, $C_8H_{14}O$.
— - — -hexen, C_8H_{14}.
— -diäthylglykol, $C_8H_{18}O_2$.
— -dioxycyclohexan, $C_8H_{16}O_2$.
— -diphenylenglykol, $C_{16}H_{16}O_2$.
— -diphenylketon, $C_{16}H_{18}O_2$.
— -octen, $C_{10}H_{20}$.
— -pentamethylenglykol, $C_9H_{18}O_2$.
— -phenanthron, $C_{16}H_{14}O$.
— -pyrrol, C_6H_9N.
— - — -carbonsäure, $C_7H_9O_2N$.
— - — -dicarbonsäure, $C_8H_9O_4N$.
— -salicylal-R-hexenon, $C_{15}H_{16}O_2$.
— -triazol, $C_4H_7N_3$.

Digitized by Google

Dimethyl-triazolcarbonsäure, $C_5H_7O_2N_3$.
— -zimtsäure, $C_{11}H_{12}O_2$.
Dinaphthoylpyren, $C_{38}H_{22}O_2$.
Dinitro-diphenyldithio-acetylen, $C_{14}H_8O_4N_2S_2$.
— - — -äthan, $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$.
— - — -äthylen, $C_{14}H_{10}O_4N_2S_2$.
— -phenyl-benzylsulfid, $C_{13}H_{10}O_4N_2S$.
— - — -isochinoliniumhydroxyd, $C_{15}H_{11}O_5N_3$.
— - — -methylsulfid, $C_7H_6O_4N_2S$.
Dinitroso-chlorphenylisothioharnstoff, $C_7H_5O_2N_4SCl$.
— -phenylisothioharnstoff, $C_7H_6O_2N_4S$.
— -tolylisothioharnstoff, $C_8H_8O_2N_4S$.
Dinitro-tetraphenyläthylen, $C_{26}H_{18}O_4N_2$.
— -thioanisol, $C_7H_6O_4N_2S$.
Dioctyldioxychinon, $C_{22}H_{36}O_4$.
Dioxy-anthrachinon-mercaptan, $C_{14}H_8O_4S$.
— - — -rhodanid, $C_{15}H_7O_4NS$.
— -camphersäure, $C_{10}H_{16}O_6$.
— -chinone, p-dialkylierte, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 1ff., 6, Ozonspaltg. 8, Red. zu Dihydroresorcinen 19.
— -dimethylcyclohexan, $C_8H_{16}O_2$.
— -thymochinon, $C_{10}H_{12}O_4$.
Dipentyldioxychinon, $C_{16}H_{24}O_4$.
Diphenetyl-dicyandiamid, $C_{18}H_{20}O_2N_4$.
— -guanidothioharnstoff, $C_{18}H_{22}O_2N_4S$.
Diphenyl-arsensäure, $C_{12}H_{11}O_2As$.
— -benzimidazol, $C_{19}H_{14}N_2$.
— -benzophenon, $C_{25}H_{18}O$.
— -bisazimidochinon, $C_{18}H_{10}O_2N_6$.
— -bromessigsäure, $C_{14}H_{11}O_2Br$.
— -butylchlormethan, $C_{17}H_{19}Cl$.
— -carbinol, $C_{13}H_{12}O$.
— -cyclohexanon, $C_{18}H_{18}O$.
— -diphenylenglykol, $C_{26}H_{20}O_2$.
— -ditriazolketon, $C_{17}H_{12}ON_6$.
— - — -carbonsäure, $C_{18}H_{12}O_3N_6$.
— -iminodiphenyltetrahydrothiodiazol, $C_{26}H_{20}N_4S$.
— -inden, $C_{21}H_{16}$.
— - — -ol, $C_{21}H_{16}O$.
Diphenyl-indon, $C_{21}H_{14}O$.
— -methoxyessigsäure, $C_{15}H_{14}O_3$.
— -methylaceton, $C_{16}H_{16}O$.
— -monobromtrichloräthan, $C_{14}H_{10}Cl_3Br$.
— -naphthyl-chlormethan, $C_{23}H_{17}Cl$.
— - — -methyl, $C_{23}H_{17}$.
— -nonatetrenon, $C_{21}H_{18}O$.
— -pentamethylen-äthylenoxyd, $C_{19}H_{20}O$.
— - — -glykol, $C_{19}H_{22}O_2$.
— -pentan-ol, $C_{17}H_{20}O$.
— - — -on, $C_{17}H_{18}O$.
— -phenanthron, $C_{26}H_{18}O$.
— -propionsäure, $C_{15}H_{14}O_2$.
— -silicokohlenstoffäthylen, $C_{13}H_{12}Si$.
— -tetramethylenglykol, $C_{18}H_{20}O_2$.
Disalicylal-aceton, $C_{17}H_{14}O_3$.
— -R-heptanon, $C_{21}H_{20}O_3$.
— -R-hexanon, $C_{20}H_{18}O_3$.
— -methyl-R-hexanon, $C_{21}H_{20}O_3$.
— -R-pentanon, $C_{19}H_{16}O_3$.
Disulfide mit benachb. Doppelbindungen, Fromm **394**, 258ff.
Dithenoylpyren, $C_{26}H_{14}O_2S_2$.
Dithio-acetylen, $C_2H_2S_2$.
— -anthrarufin, $C_{14}H_8O_2S_2$.
— -äthylen, $C_2H_4S_2$.
— -biurete, Abkömmlinge, Fromm **394**, 258ff.
— -chinizarin, $C_{14}H_8O_2S_2$.
— -chrysazin, $C_{14}H_8O_2S_2$.
Ditolyl-guanidothioharnstoff, $C_{16}H_{18}N_4S$.
— -thioharnstoff, $C_{15}H_{16}N_2S$.
Drehungsvermögen, Einfl. d. Konstit. auf d. — opt.-akt. Körp., Rupe **395**, 87, 119ff.: Menthylester d. Acetyl- u. Benzoylessigsäure u. Abkömml. 87, v. and. arom. Säuren 106ff.; Ester d. d-Carvoxims, Rupe **395**, 136ff., 146.
Duplobenzalacetophenonmonosulfid, $C_{30}H_{26}O_2S$.
Duplobenzyliden-aceton-monosulfid, $C_{20}H_{22}O_2S$.
— - — -disulfid, $C_{20}H_{22}O_2S_2$.
— -dithioacetonamin, $C_{20}H_{23}NS_2$.

Digitized by Google

Duplobenzyliden-thioaceton (hydrat), s. -dithio-acetonamin.
— -thiooxyaceton, s. -acetonmonosulfid.

E.

Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$.
Erythrophyllin, Willstätter-Forsén **396**, 182, 187.
Eschweilersche Reaktion, Theorie, Decker-Becker **395**, 360.

F.

Fagaramid, $C_{14}H_{17}O_3N$.
Fenchan, $C_{10}H_{18}$.
Fenchon, $C_{10}H_{16}O$.
Fettsäureester, Kond. mit Oxalester, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 1, 6.
Fluorescenz in der Terephthalsäurereihe, Kauffmann-Weissel **393**, 1ff., Einfl. des Auxochroms 3, des Lösungsm. 7.
Formyl-äthylhomopiperonylamin, $C_{12}H_{15}O_3N$.
— -h-myristicylamin, $C_{11}H_{13}O_4N$.
— -h-piperonylamin, $C_{10}H_{11}O_3N$.
— -methylhomopiperonylamin, $C_{11}H_{13}O_3N$.
— -phenäthylamin, $C_9H_{11}ON$.
Furfurol, $C_5H_4O_2$.
Furylnaphthylketon, $C_{15}H_{10}O_2$.

G.

Guttapercha, Beziehg. zum Kautschuk, Diozonid u. Dioxozonid u. Spaltg. ders., Harries **395**, 224, 236.

H.

Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$.
Hexa-hydrocymol, $C_{10}H_{20}$.
— -oxydiphenyl, $C_{12}H_{10}O_6$.
— -phenylpropan, $C_{39}H_{22}$.
Hexyl-propenyldihydroresorcin, $C_{15}H_{24}O_2$.
— -propenyltetraoxybenzol, $C_{15}H_{22}O_4$.
Homopiperonoylhomopiperonylamin, $C_{18}H_{17}O_5N$.
Homopiperonyl-amin, $C_9H_{11}O_2N$.
— -aminomalonyldihomopiperonyldiamid, $C_{30}H_{31}O_8N_3$.
— -säure, $C_9H_8O_4$.
Homosalicyloxyessigsäure, $C_{10}H_{10}O_5$.
Hydrastinin ($C_{11}H_{13}O_3N$), Synth. v. — u. seiner N-Homologen, Decker **395**, 321ff.; Synth. v. —, Decker-Becker **395**, 328ff.
Hydrazone, v. Aldeh. u. Ketonen, Überf. in Kohlenwasserstoffe, Wolff **394**, 87.
Hydroaromatische Verbindungen, Vork. v. Selbstreduktion bei der Entsteh. v. — —, Wallach **395**, 74ff.
Hydrohydrastinin, $C_{11}H_{13}O_2N$.

I.

Indenderivate, Bildg. aus α,β-unges. Ketonen, Thiele-Ruggli **393**, 61ff.
Indol, Oxycarbonsäureester d. — u. Alkylierung, v. Auwers **393**, 338ff.
Isodehydrocamphersäure, $C_{10}H_{14}O_4$.
Isofenchocamphersäure, $C_{16}H_{16}O_4$.
Isopren, C_5H_8.
— -kautschuk $(C_{10}H_{16})_x$.
Isopropyl-cyclopentanon, $C_8H_{14}O$.
— -phenylbenzoesäure, $C_{16}H_{16}O_2$.
Isothioharnstoffe, arom., Arndt **396**, 1ff.
Isovalerylessigsäure, $C_7H_{12}O_3$.

J.

Jodaminochinolin, $C_9H_7N_2J$.
Jodchinolin, C_9H_6NJ.
— -sulfosäure, $C_9H_6O_3NSJ$.
Jodchlorchinolin, C_9H_5NClJ.
Jodmethylchinolon, $C_{10}H_8ONJ$.
Jodnitro-anthrachinon, $C_{14}H_6O_4NJ$.
— -chinolin, $C_9H_5O_2N_2J$.
Jodthio-anisol, C_7H_7SJ.
— -phenetol, C_8H_9SJ.

Digitized by Google

K.

Kautschuk, künstliche — -Arten, II, Harries **395**, 211ff., Historisches 211, Identifiz. der —e durch Zersetzung (Spaltungskurven) d. Ozonide 222, Identitätsnachw. d. natürl. — u. d. künstl. Isoprenk. (s. d.) 231ff., Diozonid u. Dioxozonid d. natürlichen Parak. 232, 233, afrikan. — -Arten 239. S. a. Butadien-, Piperylenk., Guttapercha, Dimethylbutadien.

Ketohalogenide (Chloride, Bromide, Chlorobromide), s. Ketone.

Ketone, Kond. cycl. — m. Salicylaldehyd, Borsche-Geyer **393**, 29ff.; Red. v. α,β-unges. —, Einw. v. Essiganh. + H_2SO_4 auf α,β-unges. —, Thiele-Ruggli **393**, 61ff.; die sog. Ketohalogenide d. ungesätt. — u. Umsetz.-Prodd., Straus **393**, 235ff.: Einw. v. PCl_5 u. Oxalylchlorid auf unges. —, 236ff., Konstit. (Ozonspaltg.) d. Ketochloride 238, 278; Umsetzgn. d. Ketohaloide 248ff.; Konstit. (Bildg. u. Umwandlgn.) d. sog. Chlorcarbinole u. ihrer Methyläther (Oxyd. ders. 286) 250ff., 256; Wechselseitige Umwandlg. unges. — (Acetale) 256ff., 306; Red. v. Ketochloriden u. Chlormethyläthern zu Monochlorid u. Kohlenwasserstoff 262ff.; Chlorobromide (Konstit., Desmotropie, Umsetzgn.) 268ff.; Einw. v. Arylaminen auf Ketochloride 274ff., 333; Ersatz des O durch 2H, Wolff **394**, 86, 90ff.; Ringschluß bei arom. (auch heterocycl.) — durch $AlCl_3$, Scholl-Seer **394**, 117; Thioderivate v. —, Fromm **394**, 290ff.; Kond. cycl. — mit Aceton, Wallach **394**, 362ff.; Kond. m. Aminoketonen zu Pyrrolen, Piloty-Hirsch **395**, 65.

Ketonsäureester, Kond. m. Aminoketonen zu Pyrrolen, Piloty-Hirsch **395**, 70.

Kohlenstoff, dreiwertiger (Triarylmethyle), Schlenk **394**, 178ff., neuartige Verbb. m. — — 200; über eine — -Silicium-Doppelbindung 221.

Kohlenwasserstoffe, unges. alicycl., Wallach **396**, 264ff.

Kotarnin, $C_{12}H_{15}O_4N$.

Kreosol, $C_8H_{10}O_2$.

Kresolmethyläther, $C_8H_{10}O$.

L.

Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$.

Leukoellag-säure, $C_{14}H_{10}O_8$.
— -dicarbonsäure, $C_{16}H_{10}O_{12}$.

Löslichkeit, — -Minimum bei Ketonen, Meerwein **396**, 253.

M.

Magnesium, Einführg. in Derivv. des Chlorophylls, Löslichk. von — -hydroxyd in konz. Alkali, Willstätter-Forsén **396**, 182, Einw. v. — -organ. Verbb. auf Chlorophyllderivv. 183, 189.

Menthol, $C_{10}H_{20}O$.

Menthon, $C_{10}H_{18}O$.

Mercaptale u. Mercaptole (s. die Aldehyde u. die Ketone) u. Abkömml., Fromm-Forster-v. Scherschewitzki **394**, 343ff.

Mercaptane des Anthrachinons, Gattermann **393**, 113ff., arom. Äther 114, 183, freie Merc. 117, 135, Derivv., Äther (s. d. Mercapt.) 119, Ringschlüsse 122 (Thiophene 190, Thiazole 192), Farbstoff-Charakt. 125, 130, Disulfide 137.

Mercaptoanthrachinothiazol, $C_{14}H_7ONS_2$.

Metalloidbasen, org., Fromm **396**, 75ff.

Methoxy-anthrachinon-mercaptan $C_{15}H_{10}O_3S$.
— - — -rhodanid, $C_{16}H_9O_3NS$.
— -anthrachinothiophen, $C_{16}H_{10}O_2S$.
— -anthrachinoylthioglykolsäure, $C_{17}H_{12}O_5S$.
— -cumarilsäure, $C_{10}H_8O_4$.
— -cumaron, $C_9H_8O_2$.

Digitized by Google

Methoxy-indol, C_9H_9ON.
— - — -carbonsäure, $C_{10}H_9O_3N$.
— -thionaphthen, C_9H_8OS.
— - — -carbonsäure, $C_{10}H_8O_3S$.
— -vinyläther der Anthrachinon-mercaptane, Gattermann **393**, 119, 146.
Methyl-acetessigsäure, $C_5H_8O_3$.
— -acetylfluoren, $C_{16}H_{14}O$.
— -adipinsäure, $C_7H_{12}O_4$.
— -aldehydophenoxyessigsäure, $C_{10}H_{10}O_4$.
— -amino-aminoanthrachinon, $C_{15}H_{12}O_2N_2$.
— - — -anthrachinon-mercaptan, $C_{15}H_{11}O_2NS$.
— - — - — -rhodanid, $C_{16}H_{10}O_2N_2S$.
— - — - — -sulfosäure, $C_{15}H_{11}O_5NS$.
— - — -anthrachinothiazol, $C_{15}H_{10}ON_2S$.
— - — -anthrachinoylthioglykol-säure, $C_{17}H_{13}O_4NS$.
— -amylketon, $C_7H_{14}O$.
— -anilinoisochinoliniumbase, $C_{16}H_{16}ON_2$.
— -anthrachinon-mercaptan, $C_{15}H_{10}O_2S$.
— - — -rhodanid, $C_{16}H_9O_2NS$.
— -anthrachino-thiazol, $C_{15}H_9ONS$.
— - — -thiophen, $C_{16}H_{10}OS$.
— - — - — -carbonsäure, $C_{17}H_{10}O_3S$.
— -äthoxy-cumarilsäure, $C_{12}H_{12}O_4$.
— - — -cumaron, $C_{11}H_{12}O_2$.
— -äthyl-cumaranon, $C_{11}H_{12}O_2$.
— - — -cyclo-hexanol, $C_9H_{18}O$.
— - — - — -hexen, C_9H_{16}.
— - — -dioxycyclohexan, $C_9H_{18}O_2$.
— -benzanthron, $C_{18}H_{12}O$.
— -benzoylessigsäure, $C_{10}H_{10}O_3$.
— -chinolon-aldehyd, $C_{11}H_9O_2N$.
— - — -carbonsäure, $C_{11}H_9O_3N$.
— -chinolyl-carbinol, $C_{11}H_{11}ON$.
— -keton, $C_{11}H_9ON$.
— -cumaranon, $C_9H_8O_2$.
— - — -carbonsäure, $C_{10}H_8O_4$.
— -cyclo-hexadien, C_7H_{10}.
— - — -hexancarbonsäure, $C_8H_{14}O_2$.
— - — -hexen C_7H_{12}.
— - — - — -aceton, $C_{10}H_{16}O$.
Methyl-cyclo-hexen-trimethyl-ammoniumbase, $C_{10}H_{21}ON$.
— - — -hexyl-aceton, $C_{10}H_{18}O$.
— - — - — -essigsäure, $C_9H_{16}O_2$.
— - — - — -trimethylcarbinol, $C_{11}H_{22}O$.
— - — -pentanon, $C_6H_{10}O$.
— -dibenzamil, $C_{13}H_{14}N_2$.
Methylen-h-piperonylamin, $C_{10}H_{11}O_2N$.
Methyl-fluorencarbonsäure, $C_{15}H_{12}O_2$.
— -furan, C_5H_6O.
— -glyoxal, $C_3H_4O_2$.
— -heptenon, $C_8H_{14}O$.
— -isobutylamin, $C_5H_{13}N$.
— -isopropyl-cyclopentanon, $C_9H_{16}O$.
— - — -dihydroresorcin, $C_{10}H_{16}O_2$.
— -keto-dihydrothionaphthen-carbonsäure, $C_{10}H_8O_3S$.
— - — -hexachlortetrahydroben-zol, $C_7H_4OCl_6$.
— - — -pentachlordihydrobenzol, $C_7H_3OCl_5$.
— -methoxy-cumarilsäure, $C_{11}H_{10}O_4$.
— - — -cumaron, $C_{10}H_{10}O_2$.
— -norhydrastinin, $C_{11}H_{11}O_2N$.
— -oxy-cumarilsäure, $C_{10}H_8O_4$.
— - — -cumaroncarbonsäure, $C_{10}H_8O_4$.
— -phenäthylamin, $C_9H_{13}N$.
— -phenyl-benzimidazol, $C_{14}H_{12}N_2$.
— - — -carbinol, $C_8H_{10}O$.
— -propylidencyclopentanon, $C_9H_{14}O$.
— -pyridazinon, $C_5H_8ON_2$.
— -pyrrol, C_5H_7N.
— - — -dicarbonsäure, $C_7H_7O_4N$.
— - — -monocarbonsäure, $C_6H_7O_2N$.
— -salicylal-tetrahydroxanthy-liumhydroxyd, $C_{21}H_{20}O_3$.
— - — -trimethylenbenzopyry-liumhydroxyd, $C_{20}H_{18}O_3$.
— -succindialdehyd, $C_5H_8O_2$.
— -tetra-hydroxanthyliumhydr-oxyd, $C_{14}H_{16}O_3$.
— - — -methylenoxybenzopyran, $C_{14}H_{16}O_2$.
— -toluidin, $C_8H_{11}N$.
— -triazol, $C_3H_5N_3$.

Digitized by Google

Methyl-triazol-carbonsäure, $C_4H_5O_2N_3$.
— -trimethylendibenzospiropyran, $C_{21}H_{18}O_2$.
Michlers Keton, $C_{17}H_{20}ON_2$.
Monoäthylhomopiperonylamin, $C_{11}H_{15}O_2N$.
Monobromthiophen, C_4H_3SBr.
— -aldehyd, C_5H_3OSBr.
Monomethyl-aminoterephthalsäure, $C_9H_9O_4N$.
— -homopiperonylamin, $C_{10}H_{13}O_2N$.
Mononitrosotolylisothioharnstoff, $C_8H_9ON_3S$.
Monothio-chinizarin, $C_{14}H_8O_3S$.
— -purpurin, $C_{14}H_8O_4S$.
Morphin, $C_{17}H_{19}O_3N$.
— -glucosid, $C_{23}H_{29}O_8N$.
Muconsäure, $C_6H_6O_4$.

N.

Naphthaldehyd, $C_{11}H_8O$.
Naphthol-azoterephthalsäure, $C_{18}H_{12}O_5N_2$.
— -sulfosäure, $C_{10}H_8O_4S$.
Naphthyl-amino-anthranol, $C_{24}H_{17}ON$.
— - — -anthron, $C_{24}H_{17}ON$.
— -aminsulfosäure, $C_{10}H_9O_3NS$.
— -biphenylketon, $C_{23}H_{16}O$.
Naphthylendiaminsulfosäure, $C_{10}H_{10}O_3N_2S$.
Naphthyl-propionsäure, $C_{13}H_{12}O_2$.
— -tolylketon, $C_{18}H_{14}O$.
— -zimtsäure, $C_{13}H_{10}O_2$.
Nitro-aminoterephthalsäure, $C_8H_6O_6N_2$.
— -anthrachinone, Ums. m. arom. Mercaptiden, Gattermann **393**, 114, 131.
— -anthranol, $C_{14}H_9O_3N$.
— -anthron, $C_{14}H_9O_3N$.
— -äthoxybenzaldehyd, $C_9H_9O_4N$.
— -gruppe, direkter Ersatz durch Rhodan, Gattermann **393**, 116, durch Thioaryl 114, 131, durch Methylamino 195, 196.
— -oxyanthrachinon, $C_{14}H_7O_5N$.
— -terephthalsäure, $C_8H_5O_6N$.
— -thioanisol, $C_7H_7O_2NS$.
Nitro-thiophenol, $C_6H_5O_2NS$.
— -xylylaldehyd, $C_9H_9O_3N$.
Norhydrastinin, $C_{10}H_9O_3N$.
Norhydrohydrastinin, $C_{10}H_{11}O_2N$.
Norkotarnin, $C_{11}H_{11}O_3N$.

O.

Octylacetessigsäure, $C_{12}H_{22}O_3$.
Orsellinsäure, $C_8H_8O_4$.
Orthothioameisensäure-chlorphenylester, $C_{19}H_{13}S_3Cl_3$.
— -tolyldichlorphenylester, $C_{20}H_{16}S_3Cl_2$.
Orthothiokohlensäure-chlorphenylester, $C_{25}H_{16}S_4Cl_4$.
— -phenyl-ester, $C_{25}H_{20}S_4$.
— - — -trichlorphenylester, $C_{25}H_{17}S_4Cl_3$.
— -tolyl-ester, $C_{29}H_{28}S_4$.
— - — -trichlorphenylester, $C_{26}H_{19}S_4Cl_3$.
Oxalyl-dihomopiperonylamin, $C_{20}H_{20}O_6N_2$.
— -diphenäthylamin, $C_{18}H_{20}O_2N_2$.
Oxäthyläther (u. Derivv.) von Anthrachinonmercaptanen, Gattermann **393**, 119, 144, 154.
Oxoniumverbindungen: tricycl. Benzopyryliumverbb., Borsche-Geyer **393**, 29ff.
Oxy-aminoterephthalsäure, $C_8H_7O_5N$.
— -anthrachinon-mercaptan, $C_{14}H_8O_3S$.
— - — -rhodanid, $C_{15}H_7O_3NS$.
— -azoverbindungen, des Anthracens, Meyer-Zahn **396**, 152ff., aliphat. — 157.
— -benzanthron, $C_{17}H_{10}O_2$.
— -benzyldesoxybenzoin, $C_{21}H_{18}O_2$.
— -camphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$.
— -catechin, $C_{15}H_{14}O_7$.
— -cumarinoncarbonsäure, $C_9H_6O_4$.
— -cumarilsäure, $C_9H_6O_4$.
— -dihydrobenzanthron, $C_{17}H_{12}O_2$.
— -dinitroterephthalsäure, $C_8H_6O_9N_2$.
— -indolcarbonsäure, $C_9H_7O_3N$.
— -isobutylcumarin, $C_{13}H_{14}O_3$.

Digitized by Google

Oxy-naphthylphenylketon, $C_{17}H_{12}O_2$.
— -perezon, $C_{15}H_{20}O_4$.
— -sulfonadipinsäure, $C_6H_{10}O_8S$.
— -thionaphthencarbonsäure, $C_9H_6O_3S$.

P.

Pentaoxybiphenylmethylolid, $C_{13}H_8O_7$.
Perchlor-hydrindon, C_9OCl_8.
— -indon, C_9OCl_6.
Perezinon, $C_{15}H_{18}H_3$.
Perezon, $C_{15}H_{20}O_3$.
Phäophytin, Einführg. v. Mg mit MgO, KOH, Willstätter-Forsén **396**, 182, Einw. v. RMgX (Bildg. v. Chlorophyll) 183, 189.
Phenacylsulfid, $C_{16}H_{14}O_2S$.
Phenäthyl-acetessigsäure, $C_{12}H_{14}O_3$.
— -amin, $C_8H_{11}N$.
— -benzoylessigsäure, $C_{17}H_{16}O_3$.
— -benzylmalonsäure, $C_{18}H_{18}O_4$.
— -bromid, C_8H_9Br.
— -hydrindon, $C_{17}H_{16}O$.
— -malonsäure, $C_{11}H_{12}O_4$.
Phenetylguanido-phenetyl-ψ-thiobenzylharnstoff, $C_{25}H_{28}O_2N_4S$.
— - — -thioharnstoff, $C_{18}H_{22}O_2N_4S$.
— -phenylthioharnstoff, $C_{16}H_{18}ON_4S$.
Phenyl-acetessigsäure, $C_{10}H_{10}O_3$.
— -acetyl-homopiperonylamin $C_{17}H_{17}O_3N$.
— - — -phenäthylamin, $C_{16}H_{17}ON$.
— -amino-benzothiazol, $C_{13}H_{10}N_2S$.
— - — -thiobenzyltriazol, $C_{15}H_{14}N_4S$.
— - — -thiotriazol, $C_8H_8N_4S$.
— -anisidoaminotriazol, $C_{15}H_{15}ON_5$.
— -anthranol, $C_{20}H_{14}O$.
— -anthron, $C_{20}H_{14}O$.
— -anthronyl, $C_{20}H_{13}O$.
— -azimido-chinon, $C_{12}H_7O_2N_3$.
— - — -hydrochinon, $C_{12}H_9O_2N_3$.
— - — -oxychinon, $C_{12}H_7O_3N_3$.
— - — -phenol, $C_{12}H_9ON_3$.
Phenyl-benzanthron, $C_{23}H_{14}O$.
— -benzoylessigsäure, $C_{15}H_{12}O_3$.
— -biphenylnaphthyl-chlormethan $C_{29}H_{21}Cl$.
— - — -methyl, $C_{29}H_{21}$.
— -buttersäure, $C_{10}H_{12}O_2$.
— -chinolyl-carbinol, $C_{16}H_{13}ON$.
— - — -keton, $C_{16}H_{11}ON$.
— -dihydroisochinolin, $C_{15}H_{13}N$.
— -essigsäure, $C_8H_8O_2$.
— -glyoxal, $C_8H_6O_2$.
— -guanido-phenetylthioharnstoff, $C_{16}H_{18}ON_4S$.
— - — -tolyl-ψ-thiobenzylharnstoff, $C_{22}H_{22}N_4S$.
— - — - — -thioharnstoff, $C_{15}H_{16}N_4S$.
— -hydrazone, v. Aldehh. u. Ketonen, Verh. geg. Äthylat, Wolff **394**, 89, 105ff.
— -indol, $C_{14}H_{11}N$.
— -isobutylpyrazolon, $C_{13}H_{16}ON_2$.
— -isochinoliniumhydroxyd, $C_{15}H_{13}ON$.
— -isothioharnstoff, $C_7H_8N_2S$.
— -methyl-pyrazolonazobenzol, $C_{16}H_{14}ON_4$.
— - — -pyrrol, $C_{11}H_{11}N$.
— - — -triazolcarbonsäure, $C_{10}H_9O_2N_3$.
— -norhydrastinin, $C_{16}H_{13}O_2N$.
— -norhydrohydrastinin, $C_{16}H_{15}O_2N$.
— -phenetidoaminotriazol, $C_{16}H_{17}ON_5$.
— -phenetylguanidothioharnstoff, $C_{16}H_{18}ON_4S$.
— -propyl-acetessigsäure, $C_{13}H_{16}O_3$.
— - — -benzoylessigsäure, $C_{18}H_{18}O_3$.
— -sulfotriazolon, $C_8H_7N_3S$.
— -thiophenyl-azotriazol, $C_{14}H_{11}N_5S$.
— - — -hydrazidotriazol, $C_{14}H_{13}N_5S$.
— -thiotriazol, $C_8H_7N_3S$.
— -thioxanthyl, $C_{19}H_{13}S$.
— -toluidoaminotriazol, $C_{15}H_{15}N_5$.
— -tolylguanidothioharnstoff, $C_{15}H_{16}N_4S$.
— -triazol-carbonsäure, $C_9H_7O_2N_3$.
— - — -dicarbonsäure, $C_{10}H_7O_4N_3$.

Digitized by Google

Phenyl-xanthyl, $C_{19}H_{13}O$.
— -zimtsäure, $C_{15}H_{12}O_2$.
Phthaloyl-anthrachinon, $C_{22}H_{10}O_4$.
— - — -carbonsäure, $C_{23}H_{10}O_6$.
— -benzanthron, $C_{25}H_{12}O_3$.
Phylloporphyrin-methylester, Einführg. v. Mg, Willstätter-Forsén **396**, 192.
Phyllophyllin, aus Phytochlorin, Willstätter-Forsén **396**, 183, 188, — -Methylester aus Phylloporphyrinester 192.
Phytochlorin e, Einführg. v. Mg, Willstätter-Forsén **396**, 182, 186ff.
Pinakolin-Umlagerung, Meerwein **396**, 200, 210ff.
Pinakone, Umlag. unsymm. —, Meerwein **396**, 200ff., cycl. 202, acycl. 208, Theorie d. Uml. 210.
Piperido-aminoanthrachinon, $C_{19}H_{18}O_2N_2$.
— -anthrachinon-mercaptan, $C_{19}H_{17}O_2NS$.
— - — -rhodanid, $C_{20}H_{16}O_2N_2S$.
Piperonylessigsäure, $C_{10}H_{10}O_4$.
Piperonyliden-h-piperonylamin, $C_{17}H_{15}O_4N$.
Piperonylnorhydrastinin, $C_{18}H_{15}O_4N$.
Piperylen, C_5H_8.
— -kautschuk, $(C_{10}H_{16})_x$.
Pipitzahoinsäure, $C_{15}H_{20}O_3$.
Propyl-acetessigsäure, $C_7H_{12}O_3$.
— -benzoylessigsäure, $C_{12}H_{14}O_3$.
Propylendibenzospiropyran, $C_{20}H_{16}O_2$.
Propylidencyclopentanon, $C_8H_{12}O$.
Pseudolaudanin, $C_{20}H_{25}O_4N$.
Pulegon, $C_{10}H_{16}O$.
Pyranthron, $C_{30}H_{14}O_2$.
Pyrazoline, Absp. v. N, Wolff **394**, 30.
Pyren, $C_{16}H_{10}$.
Pyrrolsynthesen a. Amidoketonen m. Ketonen u. Ketonsäureestern, Piloty-Hirsch **395**, 63ff.
Pyrthiophanthron, $C_{26}H_{10}O_2S_2$.

R.

Rhodan-anthrachinon, $C_{15}H_7O_2NS$
— - — -carbonsäure, $C_{16}H_7O_4NS$.
— - — -mercaptan, $C_{15}H_7O_2NS_2$.
— - — -sulfosäure, $C_{15}H_7O_5NS_2$.
— -anthrachinothiazol, $C_{15}H_6ON_2S_2$.
Rhodanide d. Anthrachinons, Darst., Gattermann **393**, 114, 116, 134, Aufsp. zu Mercapt. 117, 135, Thiazolbildg. m. NH_3 123.
Ringschluß, s. Verknüpfung.

S.

Salicylaldehyd, $C_7H_6O_2$.
Salicylal-methyl-R-hexanon, $C_{14}H_{16}O_2$.
— -tetrahydroxanthyliumhydroxyd, $C_{20}H_{18}O_3$.
— -trimethylenbenzopyryliumhydroxyd, $C_{19}H_{16}O_3$.
Salicyl-äther v. Anthrachinonmercaptanen, Gattermann **393**, 185, 187, 188.
— -oxypropionsäure, $C_{10}H_{10}O_5$.
Salpetersäuretetrachlormethylchinitrol, $C_7H_4O_6N_2Cl_4$.
Säureamide, Darst., Decker **395**, 282ff.
Selbstreduktion, Vorkommen v. — b. d. Entstehg. hydroaromat. Verbindg., Wallach **395**, 74ff.
Semicarbazone, v. Aldehh. u. Ketonen, Übf. in Kohlenwasserstoffe, Wolff **394**, 87.
Silicium, über eine Kohlenstoff- — -Doppelbindg., Schlenk **394**, 221.
Sinapinsäure, $C_{11}H_{12}O_5$.
Stilben, $C_{14}H_{12}$.
Styryl-acetessigsäure, $C_{13}H_{14}O_3$.
— -benzoylessigsäure, $C_{18}H_{16}O_3$.
Substitutionsvorgang, s. Waldensche Umkehrung.
Sulfide (s. a. Sulfoxyde), Reaktionsfähigkeit mit Halog. usw., Fromm **396**, 75ff., 88, Chloride, Bromide, Jodide 90ff.
Sulfidhalogenide s. d. Sulfide.

Digitized by Google

Sulfoxyde (s. d. Sulfide), bas. Eigensch. d. — u. Stellg. unter den org. Metalloidbasen, Fromm **396**, 75ff.

Syringaaldehyd, $C_9H_{10}O_4$.

T.

Terpene u. ätherische Öle, 112, Wallach **394**, 362ff.; 113, Wallach **395**, 74ff.; 114, Wallach **396**, 264ff.

Tetra-aryläthylene, Einw. v. NO_2, Schlenk **394**, 204.

— -biphenyl-äthylen, $C_{50}H_{36}$.

— - — -dichloräthan, $C_{50}H_{36}Cl_2$.

— -brom-anthracen, $C_{14}H_6Br_4$.

— - — -kresol, $C_7H_4OBr_4$.

— -chlor-anthracen, $C_{14}H_6Cl_4$.

— - — -kresol, $C_7H_4OCl_4$.

— - — -methylchinol, $C_7H_4O_2Cl_4$.

— -hydro-isochinolinderivate, Synth., Decker-Becker **395**, 342ff.

— - — -mesitylen, C_9H_{16}.

— - — -xylol, C_8H_{14}.

— -methyldiamidodiphenylchinolylmethan, $C_{26}H_{27}N_3$.

— -methylendibenzospiropyran, $C_{21}H_{18}O_2$.

— -methyl-indigo, $C_{20}H_{18}O_2N_2$.

— - — -pyrrol, $C_8H_{13}N$.

— -nitro-benzpinakolin, $C_{26}H_{16}O_9N_4$.

— - — -diphenyldisulfid, $C_{12}H_6O_8N_4S_2$.

— -phenyl-äthan, $C_{26}H_{22}$.

— - — -äthylen, $C_{26}H_{20}$.

— - — -dibutyläthan, $C_{34}H_{38}$.

— - — -diimidotetrahydromiazthiol, $C_{26}H_{20}N_4S$.

— - — -hexandion, $C_{30}H_{26}O_2$.

— - — -kakodyl, $C_{24}H_{20}As_2$.

— - — -thiophen, $C_{28}H_{20}S$.

Thiazole d. Anthrachinonreihe, Bildg. a. d. Mercapt., Gattermann **393**, 132, 192, a. d. Sulfosäuren 195, 196.

Thienylnaphthylketon, $C_{15}H_{10}OS$.

Thio-anisaldehyd, C_8H_8OS.

— -äther (u. Sulfone usw.) d. Anthrachinonmercaptane (s. d. Mercapt.), Gattermann **393**, 119.

Thio-carbaniliddicarbonsäure, $C_{15}H_{12}O_4N_2S$.

— -glykolsäuren d. Anthrachinonreihe, Gattermann **393**, 122.

— -naphthen, Oxycarbonsäureester des — u. Alkylierung, v. Auwers **393**, 338ff.

Thiophene d. Anthrachinonreihe, Gattermann **393**, 122, 190.

Thiophenaldehyd, C_5H_4OS.

Thiophenetylaldehyd, $C_9H_{10}OS$.

Thiurete, Einw. v. Aminen u. v. Phenylhydrazin, Fromm **394**, 258ff.

Tolantetrasulfid, s. Tetraphenylthiophen.

Toluchinolin, $C_{10}H_9N$.

Toluidinoisochinoliniumbase, $C_{16}H_{16}ON_2$.

Tolyl-aldehyd, C_8H_8O.

— -benzylsulfid, $C_{14}H_{14}S$.

— -dithio-biuret, $C_9H_{11}N_3S_2$.

— - — -dimethylketuret, $C_{12}H_{15}N_3S_2$.

— - — -formalduret, $C_{10}H_{11}N_3S_2$.

— - — -phenylalduret, $C_{16}H_{15}N_3S_2$.

— -guanidotolylthioharnstoff, $C_{16}H_{18}N_4S$.

— -isochinoliniumhydroxyd, $C_{16}H_{15}ON$.

— -isothioharnstoff, $C_8H_{10}N_2S$.

— -methylsulfid, $C_9H_{10}S$.

— -thiuret, $C_9H_9N_3S_2$.

Triarylmethyle, Schlenk **394**, 178ff., neue — 185ff., Abhäng. d. Diss. v. d. Art d. Radikale 196, gegens. Verdräng. a. d. Chloriden 199.

1,2,3-Triazole, Absp. v. N, Wolff **394**, 30, Bildg. a. Diazoanhydriden 48, a. Diazobenzolimid u. Benzochinon 68ff.

Tribenzoylpyren, $C_{37}H_{22}O_3$.

Tribrom-anthracen, $C_{14}H_7Br_3$.

— -toluchinolin, $C_{10}H_6NBr_3$.

Trimethyl-äthylglykol, $C_7H_{16}O_2$.

— -cyclo-hexanol, $C_9H_{18}O$.

— - — -hexen, C_9H_{16}.

— -dioxycyclohexan, $C_9H_{18}O_2$.

Trimethylendibenzospiropyran, $C_{20}H_{16}O_2$.

Digitized by Google

Trimethyl-homopiperonylammoniumbase, $C_{12}H_{19}O_3N$.
— -pyrrol, $C_7H_{11}N$.
Triphenyl-benzoylcyclopenten, $C_{30}H_{24}O$.
— -guanidin, $C_{19}H_{17}N_3$.
— -guanidobenzothiazol, $C_{26}H_{20}N_4S$.
— -methyl, $C_{19}H_{15}$.
Tritolylbiguanid, $C_{23}H_{25}N_5$.

U.

Umkehrung s. Walden.
Umlagerungen bei Ersatzreaktionen, Wolff **394**, 28; s. a. Pinakolin.

V.

Valenz des Kohlenstoffs, Arsens u. Siliciums, Schlenk **394**, 178f.
Verknüpfung arom. Kerne durch $AlCl_3$, Scholl-Seer **394**, 111ff.
Vinyläther v. Anthrachinonmercaptanen, Gattermann **393**, 119, 142, 153, 173.
Violanthren s. Violanthron.
Violanthron (= Violanthren). $C_{34}H_{16}O_2$.

W.

Waldensche Umkehrung u. Substitutionsvorgang, II, Fischer **394**, 350ff.

X.

Xylylaldehyd, $C_9H_{10}O$.
Xylylidenaceton, $C_{12}H_{14}O$.

Z.

Zimtaldehyd, C_9H_8O.
Zirkonium, elementares, Wedekind **395**, 149ff., Darst. 149, Schmelzp. 163, Verh. gegen Wasserstoff, Hydrid 165, Verh. geg. Stickstoff, Nitrid 177, sog. amorph. — 180, Red. v. —oxyd mit Mg im Wasserstoffstrom 191.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2O Formaldehyd, Benzylmercaptal u. Disulfoxyd u. Disulfon dess., Fromm-Forster-v. Scherschewitzki **394**, 343. Methylierg. d. Disulfons 346; p-Tolylmercaptal, u. Sulfoxyd u. Sulfon (Alkylierg. 349) 348. Einw. a. Derivv. d. Phenäthylamins, Decker-Becker **395**, 344, Theor. d. Eschweilerschen Reaktion 360, — u. Pflanzenstoffsynthes. 361 (s. a. **396**, 336). Tetrajodid des p-Tolyl- u. des Benzylmercaptals, Fromm **396**, 100.

C_2-Gruppe.

$C_2H_2O_2$ Glyoxal, Kond. v. —-Natriumbisulfit m. Malonsäure, Darst. v. Muconsäure, Behrend-ten Doornkaat Koolmann **394**, 229. Tetra-o-nitrophenylmercaptal, Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 329.

$C_2H_2S_2$ Dithioacetylen. Abkömml. (s. d.), Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 325ff.

Digitized by Google

C_2H_4O Acetaldehyd, Benzylmercaptal u. Disulfon, Fromm-Forster-v. Scherschewitzki **394**, 345; Sulfon d. p-Tolylmercaptals 349. Tetrajodid des Benzylmercaptals, Fromm **396**, 101.

$C_2H_4S_2$ Dithioäthylen, Abkömml. (s. d.), Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 325ff.

$C_2H_6S_2$ Äthylenmercaptan, Abkömml. (s. d.), Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 325ff.

2 III

$C_2H_2OCl_2$ Dichloracetaldehyd, p-Nitrophenylhydrazon, Straus **393**, 285.

C_3-Gruppe.

$C_3H_4O_2$ Methylglyoxal, a. Dijodaceton (a. Licht), Semicarb., Wolff **394**, 41.

$C_3H_5N_3$ 1-Methyltriazol, Wolff **394**, 54.

C_3H_6O Aceton, Benzylmercaptol u. Disulfoxyd u. Disulfon, Fromm-Forster-v. Scherschewitzki **394**, 345, Einw. v. Alkali a. d. Disulfon 348; p-Tolylmercaptol, u. Sulfoxyd u. Sulfon 348. Kond. v. — m. cycl. Ketonen, Wallach **394**, 362ff.
Propionaldehyd, Sulfon d. p-Tolylmercaptals, Fromm-Forster-v. Scherschewitzki **394**, 349.

$C_3H_6O_2$ Acetylcarbinol, Semicarb., Wolff **394**, 39.
Propionsäure, Amid u. Anilid, a. Diazoaceton. Wolff **394**, 44.

3 III

$C_3H_4ON_2$ Diazoaceton, Wolff **394**, 38, Einw. v. H_2O 39, v. J 40, v. KCN 41, v. NH_3 u. Anilin 44.

$C_3H_4OJ_2$ Dijodaceton, u. Zers. a. Licht, Wolff **394**, 40.

C_4-Gruppe.

$C_4H_4O_4$ α,β-Diketobuttersäure, Osazon a. Oxyperezon, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 16, 21, Umw. i. d. Pyrazolon 22.

$C_4H_6O_3$ Acetessigsäure (s. a. substit. —), Dreh-Verm. d. Menthylesters, Enol- u. Keto-Form, Rupe **395**, 87, Einführg. v. Alkyl u. Aryl i. d. Ester 89, 90, 95ff.

$C_4H_6O_4$ Isobernsteinsäure, Anilid, a. Acetessigester-diazoanhydrid, Wolff **394**, 45.

$C_4H_7N_3$ 1-Äthyltriazol, Wolff **394**, 51.
1,5-Dimethyltriazol, u. Jodmethylat (u. Chloraurat), Oxyd., Wolff **394**, 53.

C_4H_9Cl iso-Butylchlorid, Umlag. in tert. —, Michael-Zeidler **393**, 89, 110.

C_4H_9Br iso-Butylbromid, Umlag. in tert. — u. umgek., Michael-Zeidler **393**, 81, 95ff. (Einfl. v. Reinheit 82, and. Katal. 89, 99, Zusätzen 105), Reindarst. 82, 95ff.
tert. —, Umlag. in iso- — u. umgek., Michael-Zeidler **393**, 81, 88, 108ff., Reindarst. 107.

Digitized by Google

4 III

C_4H_3SBr Monobromthiophen, Darst., Gattermann **393**, 230.

$C_4H_4O_3N_2$ Diazoanhydrid d. Acetessigsäure, Einw. v. Anilin a. d. Äthylester, Wolff **394**, 44, dito v. prim. Aminen in essigs. Lös. 48ff.

$C_4H_5ON_3$ Acetonazocyanid, Semicarb., Wolff **394**, 41.

$C_4H_5O_2N_3$ 1-Methyltriazol-5-carbonsäure, Wolff **394**, 53, CO_2-Absp. 54.

C_5-Gruppe.

C_5H_8 Isopren, Einw. v. ultraviol. Licht, Harries **395**, 266.
Piperylen, Darst., Harries **395**, 243, — -Kautschuke s. d.

5 II

$C_5H_4O_2$ Furfurol, Semicarb., Hydrazon u. Übf. i. α-Methylfuran, Wolff **394**, 101, Einw. v. Äthylat a. d. Phenylhydrazon 106.

$C_5H_4O_3$ Brenzschleimsäure, a-Furfurolphenylhydrazon, Wolff **394**, 106.

C_5H_6O α-Methylfuran, aus Furfurol, Wolff **394**, 102.

C_5H_7N β-Methylpyrrol, Piloty-Hirsch **395**, 71.

$C_5H_8O_2$ Methylsuccindialdehyd, Harries **395**, 228, 250, 258 (p-Nitrophenylhydrazon).

$C_5H_8O_3$ Lävulinsäure, sogen. „Hydrazid" (= Methylpyridazinon), Wolff **394**, 98, Übf. i. Valeriansäure 99.
Methylacetessigsäure, Anilid, a. Acetylaceton-diazoanhydrid, Wolff **394**, 46; Menthylest., Rupe **395**, 88.

$C_5H_9N_3$ 1-Äthyl-5-methyltriazol, u. Oxyd., Wolff **394**, 50.

$C_5H_{10}O_2$ n-Valeriansäure, a. Lävulinsäure, Wolff **394**, 99.

$C_5H_{13}N$ Methylisobutylamin, Darst., Salze, Decker-Becker **395**, 373.

5 III

C_5H_4OS Thiophenaldehyd, Darst., Azin, Gattermann **393**, 230.

$C_5H_6O_2N_2$ Diazoanhydrid d. Acetylacetons (Acetylmethyl-1,2,3-oxydiazol), Wolff **394**, 36, Einw. v. NH_3 od. Alkali 38, 57, v. Anilin 45.

$C_5H_7ON_3$ 4-Acetyl-5-methyltriazol, Wolff **394**, 57.

$C_5H_7O_2N_3$ 1-Äthyltriazol-5-carbonsäure, u. CO_2-Absp., Wolff **394**, 50.
1,5-Dimethyltriazolcarbonsäure, u. CO_2-Absp., Wolff **394**, 52.

$C_5H_8ON_2$ Methylpyridazinon, Darst., Übf. i. Valeriansäure, Wolff **394**, 98.

5 IV

C_5H_3OSBr Monobromthiophenaldehyd, Darst., Azin, Semicarb., Phenylhydr., Gattermann **393**, 229.

Digitized by Google

C_6-Gruppe.

C_6H_{10} β,γ-Dimethylbutadien, Vergleich. Unters. d. Wärme- u. Autopolym. d. —, Harries **395**, 264 ff., Wärmepolym. s. -Kautschuk $(C_{12}H_{20})_x$; Kältepolym., Ozonide u. Zers. 268; „Gelbes Harz" 270.

C_6H_{14} n-Hexan, a. Methyl-n-butylketon, Wolff **394**, 92.

6 II

$C_6H_4O_2$ Benzochinon, Ozonid, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 14.

$C_6H_5N_3$ Diazobenzolimid, Verh. geg. Anilin u. p-Toluidin, Wolff **394**, 59 ff., Anlag. an Chinone 68 ff., an Äthylenkörper 69.

$C_6H_6O_4$ Muconsäure, Darst. a. Glyoxal(-Bisulfitverb.), Behrendten Doornkaat Koolman **394**, 228 ff., 242, Methylester 243.

C_6H_9N α,β-Dimethylpyrrol, u. Pikrat, Piloty-Hirsch **395**, 73.

α,β'- —, Piloty-Hirsch **395**, 65.

$C_6H_{10}O$ i-1,3-Methylcyclopentanon, Kond.-Prod. m. Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal, Zimtaldehyd, Aceton, Wallach **394**, 372.

$C_6H_{10}O_3$ Äthylacetessigsäure, Methylest., Rupe **395**, 89.

$C_6H_{12}S_2$ Diäthyldithioäthylen, Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 325.

6 III

$C_6H_7O_2N$ β-Methylpyrrol-$\beta'(\alpha')$-monocarbonsäure, u. CO_2-Absp., Piloty-Hirsch **395**, 71.

$C_6H_7O_4N_3$ 1-Äthyltriazol-4,5-dicarbonsäure, Wolff **394**, 51.

$C_6H_9O_2N_3$ 1-Äthyl-5-methyltriazolcarbonsäure, Wolff **394**, 49, CO_2-Absp. 50, Oxyd. 51.

$C_6H_{10}O_8S$ β-Oxy-β_1-sulfonadipinsäure, u. Übergang in Muconsäure Behrend-ten Doornkaat Koolmann **394**, 229 ff., Mono-Na-Salz d. Lactons 232, dito K-Salz 236, Na-Salz d. Äthylester-lactons 238, Spaltg. 242.

6 IV

$C_6H_5O_2NS$ p-Nitrothiophenol, Darst., Gattermann **393**, 230, Methylierg. 231.

C_7-Gruppe.

C_7H_{10} 1-Methylcyclohexadien-(2,4), Harries **395**, 253, 255, Diozonid u. Spaltg. dess. 256.

C_7H_{12} Δ^3-Methylcyclohexen, u. Dibromid, Harries **395**, 254.

7 II

C_7H_6O Benzaldehyd, Phenylhydrazon: Verh. geg. Äthylat u. beim Erhitz., Wolff **394**, 105.

$C_7H_6O_2$ Salicylaldehyd, Kond. m. cycl. Ketonen, Borsche-Geyer **393**, 29 ff.

Digitized by Google

$C_7H_6S_2$ Dithiobenzoesäure, Benzylester, Fromm-Forster **394**, 340.

C_7H_9N Methylanilin, Darst., Decker-Becker **395**, 373.

$C_7H_{10}O_3$ Allylacetessigsäure, Menthylest., Rupe **395**, 97.

$C_7H_{11}N$ α,β,α'-Trimethylpyrrol, Piloty-Hirsch **395**, 68.
α,β,β'- —, Piloty-Hirsch **395**, 66, Pikrat, Azofarbstoff 67.

$C_7H_{12}O_3$ Isovalerylessigsäure, Äthylester, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 6, Kond. m. Resorcin 7, m. Phenylhydrazin 8.
n-Propylacetessigsäure, Menthylest., Rupe **395**, 89.

$C_7H_{12}O_4$ β-Methyladipinsäure, Ag-Salz, Wallach **395**, 85.

$C_7H_{14}O$ Methyltertiäramylketon, u. Semicarb., Meerwein **396**, 256, Oxyd. 257.

$C_7H_{16}O_2$ Trimethyläthylglykol, Meerwein **396**, 255, Umlag. 256.

7III

$C_7H_3OCl_5$ 1-Methyl-2-ketopentachlordihydrobenzol, Zincke-Pfaffendorf **394**, 4, 11, Red. 12.

$C_7H_4OCl_4$ Tetrachlor-o-kresol, und Umwandl. in Perchlorindon, Zincke-Pfaffendorf **394**, 3ff.; Darst. 4, 12. Einw. v. HNO_3 (Salpetersäurechinitrol) 5, 13, Acetylverb. 12, Methyläther 13.

$C_7H_4OCl_6$ 1-Methyl-2-ketohexachlortetrahydrobenzol, Zincke-Pfaffendorf **394**, 4, 10, Übf. i. „Pentachlorid" 11.

$C_7H_4OBr_4$ Tetrabrom-o-kresol, Umwandlungen, Zincke **394**, 1.

$C_7H_4O_2Cl_4$ Tetrachlor-o-methylchinol, Zincke-Pfaffendorf **394**, 5, 15, Acetylverb., Anilid, Verw. in Salpetersäurechinitrol 17.

C_7H_5OBr p-Brombenzaldehyd, Darst., Phenylhydr., Azin, Acetat, Gattermann **393**, 223.

$C_7H_7O_4N$ β-Methylpyrrol-α', β'-dicarbonsäure, Estersäure, Piloty-Hirsch **395**, 70, Absp. v. CO_2 71.

C_7H_7SBr p-Bromthioanisol, Gattermann **393**, 232.

C_7H_7SJ p-Jodthioanisol, Gattermann **393**, 232.

C_7H_8NCl 6-Chlor-o-toluidin, Chlorierg., Zincke-Pfaffendorf **394**, 4, 10.

$C_7H_8N_2S$ Phenylisothioharnstoff, Arndt **396**, 6, Nitratsulfat 7 — -Salz d. Dinitrosoverb. 14.

$C_7H_9O_2N$ α,β-Dimethylpyrrol-$\beta'(\alpha')$-carbonsäure, u. CO_2-Absp., Piloty-Hirsch **395**, 73.
α,β'- — -β- —, u. Äthylester, Piloty-Hirsch **395**, 70.

C_7H_9NS p-Amidothioanisol, Darst., Acetyl- u. Benzoylverb., Gattermann **393**, 232.

7IV

$C_7H_4O_6N_2Cl_4$ Salpetersäure-tetrachlor-o-methylchinitrol, Zincke-Pfaffendorf **394**, 5, 13, Umwandlg. i. Chinol 15, Spaltg. dch. Soda 17.
Isomers, Spaltungsprodukt d. Salpetersäurechinitrols, Zincke-Pfaffendorf **394**, 6, 17, Einw. v. H_2SO_4 7, 19.

Digitized by Google

$C_7H_6O_2N_4S$ Dinitrosophenylisothioharnstoff, Phenylisothioharnstoff-Salz, Arndt **396**, 14.

$C_7H_6O_4N_2S$ o-p-Dinitrophenylmethylsulfid (o-p-Dinitrothioanisol), Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 336, Sulfoxyd u. Sulfon 337.

$C_7H_7O_2NS$ p-Nitrothioanisol, Darst., Red., Gattermann **393**, 231.

$C_7H_7N_2SCl$ p-Chlorphenylisothioharnstoff, Arndt **396**, 7, —-Salz d. Dinitrosoverb. 14.

7V

$C_7H_5O_2N_4SCl$ Dinitrosochlorphenylisothioharnstoff, Chlorphenylisothioharnstoff-Salz, Arndt **396**, 14.

C_8-Gruppe.

C_8H_{10} Äthylbenzol, a. Acetophenon, Wolff **394**, 91.
m-Xylol, a. Methylheptenon, Wallach **395**, 76, 83.

$(C_8H_{12})_x$ Butadienkautschuk; Natrium-—: Spaltg. d. Diozonids, Harries **395**, 241; norm. —: Diozonid u. Spaltg. 259, 260, Bromid 262, Nitrosite 263.

C_8H_{14} Δ^1-Dimethyl-(1,2)-cyclohexen, Wallach **396**, 278, Nitrosochlorid, Oxyd., Dibromid 280, phys. Eig. 281.
Δ^3-—-(1,3)-—(Tetrahydro-m-xylol), aus Dimethylcyclohexanol, Wallach **396**, 271, Nitrosochl. u. Nitrolpip., Oxyd. 272, — aus Methylheptenon 273ff., phys. Eig. 281.
Δ^1-—-(1,4)-—, Wallach **396**, 265, Oxyd. 267, Dibromid u. Umwandl. 268, Nitrosochl. (u. HCl-Absp.) u. Nitrolpip. 269, phys. Eig. 270, 281.
Tetrahydro-m-xylol, a. Methylheptenon, Wallach **395**, 79.

8II

$C_8H_6O_2$ Phenylglyoxal, p-Nitroosazon, Straus **393**, 282; Hydrazon: (a. Diazoacetophenon), Wolff **394**, 33, Acetylverb. 34; p-Nitrobenzalazin 35.

C_8H_8O Acetophenon, Phenylhydrazon: Verh. geg. Äthylat u. beim Erhitz., Wolff **394**, 107.
o-Tolylaldehyd, Darst., Gattermann **393**, 218.

$C_8H_8O_2$ Benzoylcarbinol, Wolff **394**, 42.
Phenylessigsäure, u. Amid u. Anilid, a. Diazoacetophenon, Wolff **394**, 43.

$C_8H_8O_4$ Orsellinsäure, Konstit., Thiel **394**, 108.

C_8H_9Br Phenäthylbromid, Rupe **395**, 114.

$C_8H_{10}O$ p-Kresolmethyläther, a. Anisaldehyd, Wolff **394**, 100.
Methylphenylcarbinol, a. Acetophenonphenylhydrazon, Wolff **394**, 107.

$C_8H_{10}O_2$ Kreosol, a. Vanillin, Wolff **394**, 100.

$C_8H_{10}S$ p-Tolylmethylsulfid, Dijodid, Fromm **396**, 99.

$C_8H_{11}N$ p-Amidoäthylbenzol, a. Amidoacetophenon, Wolff **394**, 91.

Digitized by Google

$C_8H_{11}N$ Monoäthylanilin, Darst., Decker-Becker **895**, 372.
Monomethyl-p-toluidin, Darst., Salze, Decker-Becker **895**, 370.
Phenäthylamin, Acylderivate (Formyl-, Acetyl-, Phenylacetyl-, Oxalyl-), Decker **895**, 285ff., Ringschluß d. Acylderivate zu Isochinolinen 299, 302ff., Einw. v. Aldehh. 342ff., Alkylierg. zu sek. Amin über d. Schiffschen Basen (Benzal-, Vanillal-) 366ff.

$C_8H_{12}O$ Propylidencyclopentanon, u. Semic. u. Oxim., Wallach **894**, 369, Red. 370.

$C_8H_{13}N$ α-Äthyl-β, β'-dimethylpyrrol, Pikrat, Piloty-Hirsch **895**, 67.
$\alpha, \beta, \alpha', \beta'$-Tetramethylpyrrol, Pikrat, Piloty-Hirsch **895**, 69.

$C_8H_{14}O$ 1,3-Dimethylcyclohexanon-(4), Wallach **895**, 80, 83, Semicarb., Oxim 84, Konstit., Abbau 85.
1,2-Isopropylcyclopentanon, u. Semicarb., Benzalverb., Wallach **894**, 370.
Methylheptenon, Selbstkondens., Wallach **895**, 76, 80, s. a. **896**, 275—278.

$C_8H_{14}O_2$ 1,1-Äthylcyclopentancarbonsäure, Meerwein **896**, 231.
1,1-Methylcyclohexancarbonsäure, Meerwein **896**, 235.

$C_8H_{16}O$ Äthyltertiäramylketon, u. Semicarb., Meerwein **896**, 252, Oxyd. 254.
1,2-Dimethylcyclohexanol-(1), H_2O-Absp., Wallach **896**, 278.
i-1,3- — -(3), H_2O-Absp., Wallach **896**, 271.
1,4- — -(1), H_2O-Absp., Wallach **896**, 266.

$C_8H_{16}O_2$ 1,3-Dimethyl-3,4-dioxycyclohexan, Wallach **895**, 77, 83, Verh. geg. Säure 80, 83.
Dioxy-(1,2)-dimethyl-(1,4)-cyclohexan, Wallach **896**, 267, Umlag. 268.

$C_8H_{18}O_2$ as-Dimethyldiäthylglykol, Meerwein **896**, 250, Umlag. 252.

8III

$C_8H_4O_9N_2$ Oxydinitroterephthalsäure, Methylester, Kauffmann-Weissel **893**, 11.

$C_8H_5O_6N$ Nitroterephthalsäure, Methylester, Kauffmann-Weissel **893**, 10, Red. 12.

$C_8H_6ON_2$ Diazoacetophenon, Einw. v. H_2S, Wolff **894**, 24, 33, Einw. v. H_2O ohne u. mit Ag_2O 42, v. NH_3 u. Anilin 43.

$C_8H_6O_2Cl_2$ p-Chlorphenylchloressigsäure, Chlorid, Straus **893**, 321.

$C_8H_6O_6N_2$ 2,5-Nitroaminoterephthalsäure u. Methylester, Kauffmann-Weissel **893**, 16, Acetylverb. d. Methylesters u. Isom. 13, 15, Red. 17, 18.

$C_8H_7O_2Cl$ p-Chlorbenzoylcarbinol, u. Acetat, Straus **893**, 331.

Digitized by Google

$C_8H_7O_3Cl$ p-Chlormandelsäure, Straus **393**, 320, Einw. v. PCl_5 321.

$C_8H_7O_4N$ Aminoterephthalsäure, Methylester: Kauffmann-Weissel **393**, 12, Acetylverb. u. Nitrierg. ders. 13, Phenylthioharnstoff, β-Naphtholazoverb. 25, Methylderivv. 26.

$C_8H_7O_5N$ 2,5-Oxyaminoterephthalsäure, Methylester u. Fluoresc. dess., Kauffmann-Weissel **393**, 3ff., 20.

$C_8H_7N_3S$ 1-Phenyl-5-thiotriazol (-5-sulfotriazolon), Fromm **394**, 281.

C_8H_8OS Thioanisaldehyd, Gattermann **393**, 225, Azin, Semicarb., Phenylhydr., Kond. m. Thioanisidin, Oxyd. 226.

$C_8H_8O_4N_2$ 2,5-Diaminoterephthalsäure, Fluoresc. d. Derivate, Kauffmann-Weissel **393**, 3ff., Methylester 17, Benzoyl- u. Acetylderivv. 18, 19.
2,6- —, Fluoresc. d. Derivate, Kauffmann-Weissel **393**, 3ff., Diacetylverb. 22, Methylester u. Acylderivv. dess. 23, 24.

$C_8H_8N_4S$ 1-Phenyl-3-amino-5-thiotriazol, 3-Benzoylverb., Fromm **394**, 274, 5-Benzylderiv. s. d.

$C_8H_9O_4N$ α,β-Dimethylpyrrol-α',β'-dicarbonsäure, Estersäure, Piloty-Hirsch **395**, 72, CO_2-Absp. 73.

C_8H_9SJ p-Jodthiophenetol, Gattermann **393**, 233.

$C_8H_{10}O_2N_2$ 2,6-Diamino-p-toluylsäure, Methylester, Kauffmann-Weissel **393**, 21, Diacetylverb. u. Oxyd. ders. 22.

$C_8H_{10}N_2S$ Tolylisothioharnstoff, frühere „Nitrosoverb.", Arndt **396**, 4, 8, —-Salz d. Dinitrosoverb. 8, Mononitrosoverb. 12.

$C_8H_{11}NS$ p-Aminothiophenetol, u. Acetylverb., Gattermann **393**, 233.

8 IV

$C_8H_8O_2N_4S$ Dinitrosotolylisothioharnstoff, Tolylisothioharnstoff-Salz, Arndt **396**, 8, K-Salz 10, Benzamidin-Salz 11.

$C_8H_9ON_3S$ Mononitrosotolylisothioharnstoff, Arndt **396**, 12.

C_9-Gruppe.

C_9H_{16} Δ^3-Methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexen, Wallach **396**, 281, isom. Nitrosochloride (u. HCl-Absp.), Nitrolpip., Oxyd. 282, phys. Eig. 283.
Δ^1-Trimethyl-(1,3,5)-cyclohexen (Tetrahydromesitylen), Wallach **396**, 283, Nitrosochl., Nitrolpip., Oxyd. 284.

9 II

$C_9H_6O_4$ 2-Oxycumaroncarbonsäure (2-Oxycumarilsäure); Äthylester: Darst., Eig., v. Auwers **393**, 352, Acetat, Benzoat 355, Alkylierung (m. Dialkylsulfat u. m. Jodalkyl) 339ff., 356 ff., 2-Methoxy-ester u. -säure 356, 357, 2-Äthoxy-ester u. -säure 358, 1-Methylverb. 359, 1-Äthylverb. 363.

Digitized by Google

C_9H_8O Zimtaldehyd; Chlorid: Konst., Ozonspaltg., Straus **393**, 245, 285.

$C_9H_8O_2$ 2-Methoxycumaron, v. Auwers **393**, 357.
1-Methylcumaranon, v. Auwers **393**, 360, 363.

$C_9H_8O_3$ Benzoylessigsäure, Menthylest. u. Semicarb. dess., Rupe **395**, 98, Einf. v. Alkyl u. Aryl i. d. Ester 100ff.

$C_9H_8O_4$ Homopiperonylsäure, Darst., Homopiperonylamid, Decker **395**, 294, 295.

$C_9H_8N_2$ o-Amidochinolin, Benzoylverb., Howitz-Köpke **396**, 45.

C_9H_9N 3,4-Dihydroisochinolin, Pikrat, Decker u. Mitarb. **395**, 302, 304.

$C_9H_{10}O$ p-Xylylaldehyd, Darst., Gattermann **393**, 219, Oxime, Kond. m. Essigseter u. m. Aceton 220, Nitrierg. 221.

$C_9H_{10}O_2$ o-Äthoxybenzaldehyd, Darst., Azin, Semicarb., Kond. m. Benzidin, Einw. v. C_6H_5MgBr, Nitrierg., Gattermann **393**, 224.

$C_9H_{10}O_4$ Syringaaldehyd, Synthese, Mauthner **395**, 273ff., 277, Methylierg. 278, Kond. m. Essigsäure, p-Nitrophenylhydr., Aldazin 279, Kond. m. Phenylmethylpyrazolon, m. Acetophenon u. m. Naphthylamin + Brenztraubensäure 280, 281.

$C_9H_{12}O_2$ Dehydrolaurolensäure, Bredt **395**, 34, 62.

$C_9H_{13}N$ N-Methylphenäthylamin, u. Salze, Decker-Becker **395**, 367, 368.

$C_9H_{14}O$ Cyclohexenaceton, u. Semicarb., Oxim, Wallach **394**, 376.
1-Methyl-4-propylidencyclopentanon-3, u. Semicarb., Oxim, Wallach **394**, 372.

$C_9H_{14}O_2$ Camphonensäure (u. iso-), a. Dehydrocamphersäure, Bredt **395**, 27, 50, 52, a. Brom-3-isocamphersäure 33, 59.

$C_9H_{14}O_4$ Camphoronsäure, a. Dehydrocamphersäure, Bredt **395**, 48, 49.

$C_9H_{16}O$ Cyclohexylaceton, u. Semicarb., Oxyd., Wallach **394**, 377, Einw. v. CH_3MgJ 378.
2,2-Dimethylcycloheptanon, Bildg. a. Dimethylpentamethylenglykol, Meerwein **396**, 204, 234.
1-Methyl-4-isopropylcyclopentanon-3, u. Semicarb., Oxim, Oxyd., Wallach **394**, 374.

$C_9H_{16}O_2$ 1-Methylcyclohexylessigsäure, u. Ag-Salz, Amid, Wallach **394**, 384.

$C_9H_{16}O_3$ Ketosäure a. Methylisopropylcyclopentanon, u. Semicarb., Oxim, Oxyd., Wallach **394**, 374.

$C_9H_{18}O$ Methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexanol-(4), H_2O-Absp., Wallach **396**, 281.
Trimethyl-(1,3,5)-cyclohexanol-(1), H_2O-Absp., Wallach **396**, 284.

$C_9H_{18}O_2$ as-Dimethylpentamethylenglykol, u. Umlag., Meerwein **396**, 204, 233.

Digitized by Google

$C_9H_{16}O_2$ Methyl-(1)-äthyl-(4)-dioxy-(4,5)-cyclohexan, Wallach **396**, 282.
Trimethyl-(1,3,5)-dioxy-(1,2)-cyclohexan, Wallach **396**, 284.

C_9OCl_6 Perchlorindon, a. d. Salpetersäurechinitrol d. Tetrachlor-o-kresols, Zincke-Pfaffendorf **394**, 7, 20, Verb. m. Methyl- u. Äthylalkohol 21.

C_9OCl_8 Perchlorhydrindon, Zincke-Pfaffendorf **394**, 22.
Isomeres, a. d. Diketon $C_{10}Cl_8O_2$ (aus Tetrachlor-o-kresol), Zincke **394**, 8, 21.

9III

$C_9H_5NJ_2$ o-ana-Dijodchinolin, Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 61.
p-ana- —, Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 73.

$C_9H_6O_3S$ 2-Oxythionaphthencarbonsäure, Methylester: Darst., v. Auwers **393**, 372, Alkylierung 339ff., 373ff., O- u. C-Methylverb. 374, O-Äthylverb. 377.

C_9H_6NJ o-Jodchinolin u. Derivate, Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 53ff., „— von Claus u. Grau" 53, Darst., Pt-Salz 57, Jodmethylat (u. Oxyd.) 58, Nitrierg. 59, Sulfonierg. 64.
p- —, Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 71, Nitrierg. 72.
ana- —, Derivate, Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 69.

C_9H_7OCl p-Chlorzimtaldehyd, Straus **393**, 311.

$C_9H_7O_2N_3$ 1-Phenyltriazol-4-carbonsäure, Wolff **394**, 79.

$C_9H_7O_3N$ 2-Oxyindolcarbonsäure-1, Alkylierung d. Äthylesters, v. Auwers **393**, 339ff., 379ff., 2-Methoxyverb. 379, isom. Monomethylverb., Dimethylverb. 382.

$C_9H_7N_2Cl$ ana-Chlor-o-amidochinolin, Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 63, Acetylverb., Pt-Salz 64.

$C_9H_7N_2J$ o-Jod-ana-amidochinolin, u. Benzoylverb., Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 60.
p- — -ana- —, u. Acetylverb., Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 73.
ana- — -o- —, u. Benzoylverb., Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 70.

C_9H_8OS 2-Methoxythionaphthen, v. Auwers **393**, 375.

C_9H_9ON 2-Methoxyindol, v. Auwers **393**, 380.

C_9H_9OBr 1,4-Xylyl-5-brom-2-aldehyd, Darst., Oxim, Azin, Gattermann **393**, 223.

$C_9H_9O_3N$ o-Nitro-p-xylylaldehyd, Gattermann **393**, 221, Azin, Semicarb., Bildg. v. Tetramethylindigo 222, Red. 223.

$C_9H_9O_3Cl$ p-Chlorphenyl-1-methoxyessigsäure (p-Chlormethyl-äthermandelsäure), Straus **393**, 320.

$C_9H_9O_4N$ Monomethylaminoterephthalsäure, Methylester und Nitrosamin dess., Kauffmann-Weissel **393**, 27, Trinitroverb. (?) 29.

Digitized by Google

$C_9H_9O_4N$ Nitro-o-äthoxybenzaldehyd, u. Azin, Semicarb., Phenylhydr., Gattermann **393**, 225.

$C_9H_9N_3S_2$ o-Tolylthiuret, Chlorhydr., Fromm **394**, 265.

$C_9H_{10}OS$ p-Thiophenetylaldehyd, Gattermann **393**, 226, Azin, Phenylhydr., Semicarb., Kond. m. p-Thiophenetidin 227.

$C_9H_{11}ON$ o-Amido-p-xylylaldehyd, Gattermann **393**, 223. Formylphenäthylamin, Decker **395**, 285, 302.

$C_9H_{11}O_2N$ Homopiperonylamin, Darst., Pt-Salz, Chlorhydrat, Pikrat, Decker **395**, 291, Acylderivate (Formyl-, Phenylacetyl-, Homopiperonyl-, Oxalyl-) 293ff., Ringschluß d. Acylderiv. zu Isochinolinen 310ff., benzoesaures Salz u. Benzoylverb. 313, Benzalverb. (u. Jodmethylat ders.) u. Methylierg. 333, do. Äthylierg. 337, abnorm. Verl. d. Add. v. Alkyljodid a. d. Benzalverb. 339, Uml. d. Benzalverb. zu Hydrohydrastinin 346, Piperonalverb. u. Uml. 349, Cinnamal-, Methylenverb. 351, Einw. v. Formaldeh. s. a. 358.

$C_9H_{11}N_3S_2$ o-Tolyldithiobiuret, Fromm **394**, 265.

9 IV

$C_9H_5O_2N_2Cl$ ana-Chlor-o-nitrochinolin, u. Red., Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 63.

$C_9H_5O_2N_2J$ o-Jod-ana-nitrochinolin, Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 59, Red. 60.
p- — -ana- —, Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 72.
ana- — -o- —, Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 69.

C_9H_5NClJ o-Jod-ana-chlorchinolin, Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 58, 61, 64.
p- — -ana- —, Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 74.
ana- — -o- —, Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 70.

$C_9H_9ON_3S_2$ o-Anisylthiuret, Chlorhydr., Fromm **394**, 260.

$C_9H_{11}ON_3S_2$ o-Anisyldithiobiuret, Fromm **394**, 260.

9 V

$C_9H_6O_3NSJ$ o-Jodchinolin-ana-sulfosäure, u. Salze, Howitz-Fränkel-Schröder **396**, 64, Methylbetain, Äthylester 66, Äthylbetain, Sulfochlorid 67, Sulfamid 68.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{16}$ Terpen a. Piperylen, Tetrabromid, Diozonid, Harries **395**, 250.

$(C_{10}H_{16})_x$ Isoprenkautschuk (künstl.), Identitätsnachw. m. nat. Kautsch., Harries **395**, 231ff., Diozonide u. Dioxozonide (Spaltungskurve) v. norm. — 234ff., Diozonid v. Natrium- — 241.
Piperylenkautschuk, Harries **395**, 227, 243ff.; norm. — 244, Nitrosite 245, Bromid, Diozonid u. Spaltg. 247ff.; Natrium- — 253.

Digitized by Google

$C_{10}H_{18}$ Camphan, a. Campher, Wolff **894**, 95.
Fenchan, a. Fenchon, Wolff **894**, 97.

$C_{10}H_{20}$ 2,6-Dimethyloctan, a. Citronellal, Wolff **894**, 104.
Hexahydrocymol, a. Menthon, Wolff **894**, 93.

10 II

$C_{10}H_8O_4$ 2-Methoxycumarilsäure, u. Äthylester, v. Auwers **898**, 356.
1-Methylcumaranon-2-carbonsäure-1, Äthylester, v. Auwers **898**, 356, 359, CO_2-Absp. 360.
4-Methyl-2-oxycumaroncarbonsäure-1 (Methyloxycumarilsäure); Äthylester: Darst., v. Auwers **898**, 365, Acetat, Benzoat 366, Alkylierung 367 ff., 2-Methoxyester u. -säure 367, 2-Äthoxy-ester u. -säure 368, 1-Methylverb. 369, 1-Äthylverb. 371.

$C_{10}H_9N$ p-Toluchinolin, Bromierung, Howitz-Philipp **896**, 23 ff., Hydrobromiddibromid 24, ω-Dibrom- — 25, Tribrom- — 27.

$C_{18}H_{10}O$ Benzalaceton, Einw. v. Schwefelalkali, Fromm **894**, 291 ff., Konstit. d. entstand. Prodd. 297.

$C_{10}H_{10}O_2$ 2-Äthoxycumaron, v. Auwers **898**, 359.
1-Äthylcumaranon, v. Auwers **898**, 364.
1,4-Dimethylcumaranon, v. Auwers **898**, 369.
4-Methyl-2-methoxycumaron, v. Auwers **898**, 368.

$C_{19}H_{10}O_3$ α-Acetylphenylessigsäure, Anilid, a. Benzoylacetondiazoanhydrid, Wolff **894**, 47.
α-Benzoylpropionsäure, Anilid, a. Benzoylacetondiazoanhydrid, Wolff **894**, 47.
Methylbenzoylessigsäure, Menthylest., Rupe **895**, 100.
Phenylacetessigsäure, Menthylest., Rupe **895**, 91.

$C_{10}H_{10}O_4$ α-o-Aldehydophenoxypropionsäure, Äthylester u. Semicarb. dess., Oxyd., v. Auwers **898**, 362.
4-Methyl-2-aldehydophenoxyessigsäure, u. Äthylester, v. Auwers **898**, 365.
Piperonylessigsäure, Äthylester, Amid u. Abbau dess., Decker **895**, 289, 291.

$C_{10}H_{10}O_5$ p-Homosalicyloxyessigsäure, u. Diäthylester, v. Auwers **898**, 365.
α-Salicyloxypropionsäure, u. Diäthylester, v. Auwers **898**, 363.

$C_{10}H_{10}O_6$ 3,5-Dimethoxy-4-oxybenzoylameisensäure, Mauthner **895**, 276, Nitrophenylhydr., CO_2-Absp. 277.
Hemipinsäure, Nierenstein **896**, 195, 198.

$C_{19}H_{11}N_3$ 1-Benzyl-5-methyltriazol, u. Oxyd., Wolff **894**, 56.

$C_{10}H_{12}O_2$ γ-Phenylbuttersäure, Menthylester, Rupe **895**, 118.

$C_{10}H_{12}O_4$ Dioxythymochinon, Einw. v. Ozon, Fichter-Jetzer-Leepin **895**, 14, Red. 25.

$C_{10}H_{14}O$ Carvon, s. Carvoxim $C_{10}H_{15}ON$.

$C_{19}H_{14}O_4$ Camphansäure, Methylester, a. Chlor-4-camphersäureester, Bredt **895**, 27, 39.
Dehydrocamphersäure, Bildg. (d. — Ester) a. Chlor-4-camphersäureester, Verh., Konstit., Bredt **895**,

Digitized by Google

27ff., (d)-Dimethylester 40, (d- u. d+l)-Diphenylester 40, 42, (d)-Säure 42, -Monomethylester, -Chlorid, -Diamid, -Ag- u. Ca-Salz 44—46, (d + l)-Säure 46, Oxyd. 47, 48, Zers. durch Dest. 50, Einw. v. HBr 31, 53, 55, Bildg. a. Oxy-3-isocamphersäure 61, Einw. v. Br a. d. Chlorid 34, 62.

$C_{10}H_{14}O_4$ Isodehydrocamphersäure, u. Anhydrid, a. Dehydrocamphersäure, Bredt **395**, 27, 51, a. Oxy-3-isocamphersäure 61.

$C_{10}H_{15}N$ N-Monoäthylphenäthylamin, Jodhydrat, Decker-Becker **395**, 369.

$C_{10}H_{16}O$ Campher, Hydrazon (u. Acetylverb.), Azin u. Übf. i. Camphan, Wolff **394**, 94; Konstit. d. — u. Derivv., Bredt **395**, 26ff. (s. bes. Chlorcamphersäure $C_{10}H_{15}O_4Cl$ u. Dehydrocamphersäure $C_{10}H_{14}O_4$).

Fenchon, Hydrazon, Azin u. Übf. i. Fenchan, Wolff **394**, 97.

1,2-Methylcyclohexenaceton, u. Semicarb., Wallach **394**, 382.

1,3- —, Wallach **394**, 380.

1,4- —, u. Oxim, Semicarb., Wallach **394**, 378.

Pulegon, Kond. m. Salicylaldehyd, Borsche-Geyer **393**, 31, 41.

$C_{10}H_{16}O_2$ Methylisopropyldihydroresorcin, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 25.

$C_{10}H_{16}O_4$ Camphersäure, (d)-cis- — a. Brom-3-cis- —, Bredt **395**, 57, (d- u. d + l)-iso- — a. Brom-3-iso- — 56, 58.

Isofenchocamphersäure, Sandelin **396**, 285ff.; cis-l- —, Darst. 295ff., Anhydr. 299, Dimethylest. 300, Methylestersäuren 301ff., Diäthylest. 303, Äthylestersäure, Dianilid 304, Imid 305, Aminsäuren 301, 306, 308, Umlag. in trans- u. umgek. 319, 322; cis-d- — u. Derivv. (Anhydr., Dimethylest., Methylestersäure, Diäthylester, Äthylestersäure, Dianilid, Imid, Aminsäuren) 311ff.; cis-d,l- — u. Derivv. 314ff.; trans-l- —, Darst. 319, Umlag. in cis- 322, Derivv. (Dimethylest., Methyl- u. Äthylestersäuren, Diäthylest., Dianilid, Diamid, Aminsäure) 323ff.; trans-d- u. Derivv. 329ff.; trans-d,l- u. Derivv. 332ff.

$C_{10}H_{16}O_5$ Oxy-3-camphersäure, Lacton, Bredt **395**, 58.
— -3-iso- —, Bredt **395**, 59, Zers. b. Destill. 60.

$C_{10}H_{16}O_6$ Dioxycamphersäure (?), a. Dehydrocamphersäure, Bredt **395**, 50.

$C_{10}H_{18}O$ 1,1-Äthylpropionylcyclopentan, u. Oxyd., Meerwein **396**, 230, Semicarb. 228.

Citronellal, Azin, Hydrazon u. Übf. i. 2,6-Dimethylocten, Wolff **394**, 103.

2,2-Diäthylcyclohexanon, u. Oxyd., Meerwein **396**, 229, Semicarb. 228.

Menthon, Hydrazon u. Übf. i. Hexahydrocymol, Wolff **394**, 93.

1,2-Methylcyclohexylaceton, u. Semicarb., Oxyd., Wallach **394**, 384.

Digitized by Google

$C_{10}H_{18}O$ 1,3- —, u. Oxim, Semicarb., Oxyd., Einw. v. CH_3MgJ, Wallach **394**, 381.
1,4- —, u. Semicarb., Oxyd., Wallach **394**, 379.

$C_{10}H_{18}O_4$ α,α-Diäthyladipinsäure, Ag-Salz, Meerwein **396**, 229.

$C_{10}H_{20}O$ Cyclohexyltrimethylcarbinol, Wallach **394**, 378.
Menthol, Dreh.-Verm. d. — -Ester d. Acetyl- u. Benzoylessigsäure (s. d.) u. Abkömml., Rupe **395**, 87ff., Darst. d. -Ester 89.

$C_{10}H_{20}O_2$ as-Diäthyltetramethylenglykol, Meerwein **396**, 225, Umlag. 226.

$C_{10}O_2Cl_8$ Verbindung (Diketon) aus d. Salpetersäurechinitrol d. Tetrachlor-o-kresols, Zincke-Pfaffendorf **394**, 7, 19, Verh. b. Erhitz. 20, 21.

10 III

$C_{10}H_6NBr_3$ Tribrom-p-toluchinolin, Howitz-Philipp **396**, 27, Verseif. 34.

$C_{10}H_7ON$ p-Chinolinaldehyd, Howitz-Philipp **396**, 28, Pt-Salz, Oxyd., Azin 29, Semicarb., Oxim 30, Phenylhydr., Anil, o-Toluil 31, Kond. m. Dimethylanilin, Jodmethylat (Oxyd. dess. 33) 32.

$C_{10}H_7O_4N_3$ 1-Phenyltriazol-4,5-dicarbonsäure, Wolff **394**, 75, 82.

$C_{10}H_7NBr_2$ ω-Dibrom-p-toluchinolin, Howitz-Philipp **396**, 25, Pt-Salz 27, Verseifg. 28.

$C_{10}H_8O_2N_2$ Diazoanhydrid des Benzoylacetons, Einw. von Anilin, Wolff **394**, 46.

$C_{10}H_8O_3S$ 2-Methoxythionaphthencarbonsäure-1, und Methylester, v. Auwers **393**, 374.
1-Methyl-2-ketodihydrothionaphthencarbonsäure-1, Methylester, v. Auwers **393**, 374, Aufspaltg. 376.

$C_{10}H_8O_4S$ α-Naphthol-3(u. -5)-sulfosäure, Konst. d. Azofarbstoffe mit negat. substit. Aminen, Gattermann-Liebermann **393**, 202, 211, 212.

$C_{10}H_9O_2N$ Norhydrastinin, Synth., Decker u. Mitarb. **395**, 315, Pikrat, Chlorhydr., Chloroplat. 316, Dimethylsulf. u. Jodmethylat u. Überf. in Hydrastinin 322ff., Jodäthylat, Diäthylsulfat 325, Chlorbenzylat 326.

$C_{10}H_9O_2N_3$ 1-Benzyltriazol-5-carbonsäure, Wolff **394**, 56.
1-Phenyl-5-methyltriazolcarbonsäure, u. Äthylester, Wolff **394**, 57.

$C_{10}H_9O_3N$ 2-Methoxyindolcarbonsäure-1, u. Äthylester, v. Auwers **393**, 379.

$C_{10}H_{10}OS$ 2-Äthoxythionaphthen, v. Auwers **393**, 379.

$C_{10}H_{10}O_4S$ o-Carboxyphenylthiomilchsäure, v. Auwers **393**, 376.

$C_{10}H_{11}O_2N$ Methylen-h-piperonylamin, u. Umlag., Decker-Becker **395**, 351.
Norhydrohydrastinin, u. Derivv. (Chlorhydr., Bromhydr., Pikrat, Jodmethylat), Decker-Becker **395**, 352ff., Einw. v. Formaldehyd 359.

Digitized by Google

$C_{10}H_{11}O_3N$ Formylhomopiperonylamin, Decker **895**, 293, Isochinolinbildg. 315, Bildg. eines substit. Aminomalonyldiamids 317.

$C_{10}H_{11}O_4N$ Dimethylaminoterephthalsäure, Methylester, Kauffmann-Weissel **898**, 27, Reakt.-Fähigk. 28, Nitrierung 29.

$C_{10}H_{11}N_3S_2$ α-o-Tolyldithioformalduret, u. Di(thio)benzylverb., Fromm **894**, 283.

$C_{10}H_{13}ON$ Acetylphenäthylamin, Decker **895**, 287.

$C_{10}H_{13}O_2N$ N-Monomethylhomopiperonylamin, u. Chlorhydr., Pikrat, Formylverb., Decker-Becker **895**, 335, Einw. v. Formaldehyd 359.

$C_{10}H_{15}ON$ Carvoxim, Dreh.-Vermög. v. Estern des —, Rupe **895**, 136ff.: Acetyl- 137, Crotonyl-, Benzoyl- 138, Phenacetyl-, Diphenacetyl- 139, Cinnamyl-, Hydrocinnamyl- 140, α- u. β-Phenylcinnamyl-, α- u. β-Phenylhydrocinnamyl- 141, 143, α- u. β-Methylcinnamyl-, α- u. β-Methylhydrocinnamyl- 143—145.

$C_{10}H_{15}O_4Cl$ Chlor-4-camphersäure, (d)-Dimethylester, Bredt **895**, 36, (d- u. d + l)-Diphenylester 37, 38, Zers. der Ester bei Erhitz. (mit u. ohne Chinolin) 27, 39, 40.

$C_{10}H_{15}O_4Br$ Brom-3-camphersäure, (d)-cis- u. -iso- —, Bredt **895**, 31, 53, (d + l)-iso- — 55, Red. 56, Zers. durch Alkali 32, 58.

$C_{10}H_{21}ON$ Methylcyclohexentrimethylammoniumbase, Bromid, Spaltg., Harries **895**, 254.

10IV

$C_{10}H_6ONBr$ β-Brom-p-chinolinaldehyd, Howitz-Philipp **896**, 34, Azin, Oxim, Phenylhydrazon, Anil 35, Oxyd. 36.

$C_{10}H_6O_2NBr$ β-Brom-p-chinolincarbonsäure, u. Ba-Salz, Howitz-Philipp **896**, 37.

$C_{10}H_8ONJ$ o-Jod-N-methylchinolon, Howitz-Fränkel-Schröder **896**, 59.
p- —, Howitz-Fränkel-Schröder **896**, 71.
ana- —, Howitz-Fränkel-Schröder **896**, 69.

$C_{10}H_9O_3NS$ α-Naphthylamin-3(u. -5)-sulfosäure, Konstit. d. Azofarbstoffe mit (diazot.) negat. substit. Aminen, Gattermann-Liebermann **898**, 202, 204, 209.

$C_{10}H_9O_4NS$ 4,1-Aminonaphthol(-3 u. -5)-sulfosäure, Gattermann Liebermann **898**, 212, 214.

$C_{10}H_{10}O_3N_2S$ (o- u. p-)Naphthylendiamin-3-sulfosäure, u. Trennung beider, Gattermann-Liebermann **898**, 209.
(o- u. p-)— -5- —, u. Trennung beider, Gattermann-Liebermann **898**, 205, 206.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{20}$ Ungesätt. Kohlenwasserstoff aus 1,3-Methylcyclohexyltrimethylcarbinol, Wallach **894**, 382.

Digitized by Google

11 II

$C_{11}H_8O$ α-Naphthaldehyd, Darst., Semicarb., Kond. mit Benzidin, Gattermann **393**, 227.
β- —, Darst., Azin, Phenylhydr., Semicarb., Anil, Kond. mit Malonsäure, Gattermann **393**, 228.

$C_{11}H_{10}O_3$ Benzylidenacetessigsäure, Menthylester, Rupe **395**, 98.

$C_{11}H_{10}O_4$ 2-Äthoxycumarilsäure, u. Äthylester, v. Auwers **393**, 358.
1-Äthylcumaranon-2-carbonsäure-1, Äthylester, CO_2-Abspaltg., v. Auwers **393**, 363.
1,4-Dimethylcumaranon-2-carbonsäure, Äthylester, v. Auwers **393**, 369.
4-Methyl-2-methoxycumarilsäure, u. Äthylester, v. Auwers **393**, 367.

$C_{11}H_{11}N$ α-Phenyl-β'-methylpyrrol, Piloty-Hirsch **395**, 66,

$C_{11}H_{12}O_2$ 1,4-Dimethyl-2-zimtsäure, Gattermann **393**, 220.
4-Methyl-2-äthoxycumaron, v. Auwers **393**, 369.
4-Methyl-1-äthylcumaranon, v. Auwers **393**, 371.

$C_{11}H_{12}O_3$ Äthylbenzoylessigsäure, Menthylester, Rupe **395**, 100.
Benzylacetessigsäure, Menthylester, Rupe **395**, 93, Einf. v. Benzyl 94.

$C_{11}H_{12}O_4$ α-2-Aldehydo-4-methylphenoxypropionsäure, u. Methyl-, Äthylester, Oxim, v. Auwers **393**, 371.
Phenäthylmalonsäure, Diäthylester, Rupe **395**, 114.

$C_{11}H_{12}O_5$ Sinapinsäure, Mauthner **395**, 279.

$C_{11}H_{12}O_8$ 3.5-Dimethoxy-4-oxyphenyltartronsäure, Diäthylester, Mauthner **395**, 274, Spaltg. u. Oxyd. 276.

$C_{11}H_{22}O$ 1,3-Methylcyclohexyltrimethylcarbinol, u. Phenylurethan, H_2O-Abspaltg., Wallach **394**, 382.

11 III

$C_{11}H_9ON$ Methyl-o-chinolylketon, Howitz-Köpke **396**, 48, Oxim 49, Semicarb. 50.

$C_{11}H_9O_2N$ N-Methylchinolon-p-aldehyd, Howitz-Philipp **396**, 33.

$C_{11}H_9O_3N$ N-Methylchinolon-p-carbonsäure, Howitz-Philipp **396**, 33.

$C_{11}H_{10}O_3S$ 2-Äthoxythionaphthencarbonsäure-1, v. Auwers **393**, 377.

$C_{11}H_{11}ON$ Methyl-o-chinolylcarbinol, Howitz-Köpke **396**, 47, Pt-Salz, Benzoylverb., Oxyd. 48.

$C_{11}H_{11}O_2N$ 1-Methylnorhydrastinin, u. Pikrat, Jodmethylat, Chlormethylat, Chlorbenzylat, Decker u. Mitarb. **395**, 317.

$C_{11}H_{11}O_2N_3$ 1-Benzyl-5-methyltriazolcarbonsäure, u. Äthylester, Wolff **394**, 55, CO_2-Abspaltg. 56.

$C_{11}H_{11}O_3N$ α-2-Cyan-4-methylphenoxypropionsäure, v. Auwers **393**, 371.

Digitized by Google

$C_{11}H_{11}O_2N$ Norkotarnin, u. Pikrat, Jodmethylat, Überf. in Kotarnin, Decker-Becker **395**, 330.

$C_{11}H_{12}O_4S$ α-o-Carboxyphenylmercaptobuttersäure, v. Auwers **393**, 377.

$C_{11}H_{13}O_2N$ Hydrohydrastinin (aus Nor-—), u. Salze, Decker-Becker **395**, 354ff., direkte Synth. aus Homopiperonylamin 358.

$C_{11}H_{13}O_3N$ Formylmethylhomopiperonylamin, u. Bildg. v. Hydrastinin, Decker-Becker **395**, 336.
Hydrastinin, Synth. aus Formyl-h-piperonylamin, Decker **395**, 321, Pikrat 323, Jodid, Chlorid 324, Bildg. aus 1-Piperonylnorhydrastinin 326, aus Formylmethyl-h-piperonylamin 332, 336.

$C_{11}H_{13}O_4N$ Formyl-h-myristicylamin, u. Überf. in Kotarnin, Decker-Becker **395**, 329.

$C_{11}H_{15}O_2N$ Monoäthylhomopiperonylamin, u. Chlorhydr., Pikrat, Formylverb., Decker-Becker **395**, 337.

C_{12}-Gruppe.

$(C_{12}H_{20})_x$ Dimethylbutadienkautschuk, norm.: Diozonid, Dioxozonid u. Spaltg. (Vergl. mit dem Autopolym. des Dimethylbutadiens), Harries **395**, 264, 267.

12 II

$C_{12}H_{10}O_6$ 2,3,4,2′,3′,4′-Hexaoxydiphenyl, Nierenstein-Rixon **394**, 256, Hexacetylverb. 258.

$C_{12}H_{12}O_3$ Allylbenzoylessigsäure, Menthylester, Rupe **395**, 104.

$C_{12}H_{12}O_4$ 4-Methyl-2-äthoxycumarilsäure, u. Äthylester, v. Auwers **393**, 368.

$C_{12}H_{12}N_2$ o-Aminodiphenylamin, Acetylverb. (u. Imidazol), Wolff **394**, 65, Benzoylverb. (u. Imidazol) 67.
Dibenzamil, Wolff **394**, 62, Au-Salz 63, Phenylharnstoff, Einw. v. Acetanhydr. 64, v. Benzoylchlorid 66.

$C_{12}H_{14}O$ p-Xylidenaceton, u. Azin, Semicarb., Dibromid, Gattermann **393**, 220.

$C_{12}H_{14}O_3$ Phenäthylacetessigsäure, Äthylester, Menthylester, Rupe **395**, 95.
n-Propylbenzoylessigsäure, Menthylester, Rupe **395**, 101.

$C_{12}H_{22}O_3$ sec. Octylacetessigsäure, Menthylester, Rupe **395**, 90.

12 III

$C_{12}H_7O_2N_3$ Phenylazimidochinon, Wolff **394**, 71, 74, Red. 74, Oxyd. 75, Einw. v. Anilin 76, Semicarb. u. Verh. dess. geg. NaOH 71, 77.

$C_{12}H_7O_3N_3$ Phenylazimidooxychinon, Wolff **394**, 77.

$C_{12}H_9ON_3$ Phenylazimidophenol, Wolff **394**, 78.

$C_{12}H_9O_2N_3$ Phenylazimidohydrochinon, Wolff **394**, 74.

Digitized by Google

$C_{13}H_{11}ON$ Äthyl-o-chinolylketon, u. Semicarb., Howitz-Köpke **396**, 52.

$C_{12}H_{11}O_2As$ Diphenylarsensäure, Schlenk **394**, 220.

$C_{12}H_{13}ON$ Äthyl-o-chinolylcarbinol, u. Pt-Salz, Benzoylverb., Howitz-Köpke **396**, 51, Oxyd. 52.

$C_{12}H_{13}O_2N$ N-Äthylnorhydrastinin, Pikrat, Decker **395**, 325, Chloroplat. 339.

$C_{12}H_{15}O_3N$ Formyläthylhomopiperonylamin, Decker-Becker **395**, 338.

$C_{12}H_{15}O_4N$ Kotarnin, Synth., Decker-Becker **395**, 328, Jodid 330, Pikrat 331.

$C_{12}H_{15}N_3S_2$ α-o-Tolyldithio-di-c-methylketuret, u. Mono- u. Di-(thio)benzylverb., Fromm **394**, 282.

$C_{12}H_{19}O_3N$ Trimethylhomopiperonylammoniumbase, Jodid, Decker-Becker **395**, 341.

12 IV

$C_{12}H_6O_8N_4S_2$ o-p-Tetranitrodiphenyldisulfid, Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 335.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{12}$ Diphenylmethan, aus Benzophenon, Wolff **394**, 90.

13 II

$C_{13}H_8O_7$ Pentaoxybiphenylmethylolid, Pentabenzoylverb., Nierenstein-Rixon **394**, 255.

$C_{13}H_{10}O$ Benzophenon, Phenylhydrazon: Verh. geg. Äthylat, Wolff **394**, 107.

$C_{13}H_{10}O_2$ Biphenyl-4-carbonsäure, Chlorid, Scholl-Seer **394**, 148.

β-Naphthylzimtsäure, Gattermann **393**, 228, Red. 229.

$C_{13}H_{12}O$ Diphenylcarbinol, aus Benzophenonphenylhydrazon, Wolff **394**, 107.

$C_{13}H_{12}O_2$ β-Naphthyl-β-propionsäure, Gattermann **393**, 229.

$C_{13}H_{12}Si$ Diphenylsilicokohlenstoffäthylen, Schlenk **394**, 221.

$C_{13}H_{14}O_3$ Oxy-β-isobutylcumarin, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 7.

Styrylacetessigsäure, Menthylester, Rupe **395**, 97.

$C_{13}H_{14}N_2$ Methyldibenzamil, Wolff **394**, 67.

$C_{13}H_{16}O_3$ Phenylpropylacetessigsäure, Menthylest., Rupe **395**, 96.

13 III

$C_{13}H_{10}N_2S$ Phenylamidobenzothiazol, Fromm **394**, 287, Acetyl- u. Benzoylverb. 288, 289.

$C_{13}H_{16}ON_2$ 1-Phenyl-3-isobutyl-5-pyrazolon, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 8.

Digitized by Google

13 IV

$C_{13}H_{10}O_4N_2S$ o-p-Dinitrophenylbenzylsulfid, Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 335, Sulfoxyd u. Sulfon 336.

13 V

$C_{13}H_9O_4N_2SBr$ Bromdinitrophenylbenzylsulfid, Fromm **396**, 89.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}$ Anthracen, Einw. v. Br, Meyer-Zahn **396**, 167, v. Cl 170.

$C_{14}H_{12}$ Stilben, a. Benzalphenylhydrazon, Wolff **394**, 106.

14 II

$C_{14}H_6O_8$ Ellagsäure, Red., Nierenstein-Rixon **394**, 249ff., 251, Tetraacetylverb. 253.

$C_{14}H_6Cl_4$ 1,3,9,10-Tetrachloranthracen, Meyer-Zahn **396**, 172, 177.
2,3,9,10- —, Meyer-Zahn **396**, 172, 177.

$C_{14}H_6Br_4$ 1,3,9,10-Tetrabromanthracen (?), Meyer-Zahn **396**, 174.

$C_{14}H_7Br_3$ 2,9,10-Tribromanthracen, Meyer-Zahn **396**, 174.

$C_{14}H_8O_2$ Anthrachinon, Phenylhydrazon (Konstit.) s. $C_{20}H_{14}ON_2$, Benzoylphenylhydr., Meyer-Zahn **396**, 153, 162, Methylphenylhydr. 156, 163, 165, Konstit. d. Oxims 165, Chlorid, Dianil 178, Tetramethylacetal 179, Dimethylacetal 180.

$C_{14}H_8Cl_2$ Dichloranthracen-(9,10); Tetrabromide u. Tetrachlorid s. d.

$C_{14}H_8Cl_4$ Anthrachinonchlorid, Darst., Umsetzgn., Meyer-Zahn **396**, 178.

$C_{14}H_8Cl_6$ 9,10-Dichloranthracentetrachlorid, Verh., Darst., Meyer-Zahn **396**, 172, 176.

$C_{14}H_8Br_2$ Dibromanthracen-(9,10), Tetrabromide s. d.

$C_{14}H_8Br_6$ 9,10-Dibromanthracentetrabromid, isom. α- u. β-Form, Meyer-Zahn **396**, 168, 173, Verh. d. α- — geg. Licht 174.

$C_{14}H_{10}O$ Anthron u. Anthranol, Best. d. Gleichgew., Meyer-Sander **396**, 142.

$C_{14}H_{10}O_8$ Leukoellagsäure, Nierenstein-Rixon **394**, 251, Hexaacetyl- u. -benzoylverb. 252, Oxyd. 253.

$C_{14}H_{11}N$ α-Phenylindol, a. Acetophenonphenylhydrazon m. Äthylat, Wolff **394**, 107.

$C_{14}H_{12}N_2$ μ-Methylphenylbenzimidazol, Wolff **394**, 65.

$C_{14}H_{14}S$ Benzylsulfid, Dichlorid, Fromm **396**, 90, Dibromid 91, Dijodid (u. Verseifg. dess.) 92, Einw. v. Halogenwasserst. a. d. Sulfoxyd, Sulfoxychlorid 93.
p-Tolylbenzylsulfid, u. Sulfoxyd (Einw. v. Halogenwasserst. 99), Dichlorid, Fromm **396**, 97, Dibromid, Dijodid 98.

Digitized by Google

$C_{14}H_{14}S_2$ Benzyldisulfid, Spaltg. dch. Alkali, Fromm-Forster **394**, 338; Tetrajodid, Fromm **396**, 101, Tetrabromid, Tetrachlorid 102.

$C_{14}H_{16}O_2$ 3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumhydroxyd (hypothet.); $FeCl_3$-Verb. d. Chlorids, Borsche-Geyer **393**, 46, Jodid-perjodid, isom. Pyranol 47, Kond. m. Salicylaldeh. 57.
ac-2-Methyl-α,β-tetramethylen-α-oxybenzo-α-pyran, Borsche-Geyer **393**, 47.
4-Salicylal-1-methyl-R-hexan-3-on, Borsche-Geyer **393**, 40, Umwandl. i. d. Xanthyliumchlorid 46.

$C_{14}H_{20}O_4$ p-Diisobutyldioxychinon, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 2, Diacetat 3.
p-Diisopropyldioxychinon-dimethyläther, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 5.

14 III

$C_{14}H_6OCl_2$ Dichloranthrachinon (1,3- u. 2,3-), Meyer-Zahn **396**, 177, 178.

$C_{14}H_6N_2S_2$ Anthrachino-1,4-dithiazol, Gattermann **393**, 193. — -1,5- —, Gattermann **393**, 197.

$C_{14}H_6Cl_2Br_2$ 9,10-Dichlor-1,3-dibromanthracen, Meyer-Zahn **396**, 176.

$C_{14}H_7O_5N$ 4-Oxy-1-nitroanthrachinon, u. Red., Gattermann **393**, 162.

$C_{14}H_7Cl_2Br$ 9,10-Dichlor-2-bromanthracen, Meyer-Zahn **396**,176.

$C_{14}H_8O_2S$ Anthrachinon-1-mercaptan, Gattermann **393**, 136, Disulfid 137, Methyläther (u. Sulfon) 138, Äthyläther (u. Sulfon), Benzyläth. (u. Sulf.), Äthylenäth. (u. Disulfon), Benzoylverb. 139, Thioglykolsäure (Thiophen 190) u. -Ester (u. Sulfoxyde) 140, Bromäthyläth. 141, Vinyläth., Dibromäthyläth., Acetenyläth. 142, Oxäthyläth. (u. Acetat, Benzoat) 144, Äthoxyäthyläth., Dimethoxy- u. Diäthoxyäthyläth., Äthoxy-, Methoxy- u. Chlor-vinyläth., Acetylenäth. 145 bis 147, Phenyl-, o- u. p-Tolyläther 183.
— -2- —, Gattermann **393**, 149, Disulfid, Methyläth. (u. Sulf.) 150, Äthyl-, Benzyl-, Allyläth. (u. Sulfone), Äthylenäth. 151, Benzoylverb., Thioglykolsäure u. -Ester (u. Sulfoxyde) 152, Bromäthyläth., Vinyläth. 153, Dibromäthyläth., Oxäthyläth. (u. Acetat, Benzoat), Äthoxyäthyläth. 154, Diäthoxyäthyläth., Acetylenäth. 155.

$C_{14}H_8O_2S_2$ Anthrachinon-1,4-dimercaptan (Dithiochinizarin), Gattermann **393**, 165, Dimethyl-, Diäthyl-, Dibenzyläther (u. Sulfone) 166, Dithioglykolsäure 167, Methyl-phenyl-, Methyl-p-tolyläther, Tolyläther-disulfid 189, 190.
— -1,5- — (Dithioanthrarufin), Diäthyläther, Gattermann **393**, 168, Di-phenyl-, u. Di-p-tolyläther 184.
— -1,8- — (Dithiochrysazin), Dimethyl-, Diäthyl-, Dibenzyläther, Gattermann **393**, 175.

Digitized by Google

$C_{14}H_8O_3S$ 4-Oxyanthrachinon-1-mercaptan (Monothiochinizarin), Gattermann **393**, 162, Disulfid 163, Methyl-, Benzyläther (u. Sulfon) 164.

$C_{14}H_8O_4S$ 3,4-Dioxyanthrachinon-1-mercaptan (Monothiopurpurin) Gattermann **393**, 164, Disulfid, Methyläther 165.

$C_{14}H_8O_5S_2$ Anthrachinon-1-mercaptan-5-sulfosäure, Disulfid, Methyl(thio)äther, Gattermann **393**, 179, Phenyl-, Tolyl-, Benzyl-, Salicyl-, Nitrophenyl-, Aminophenyläther 185.

— - 1- — -6- —, Disulfid, Methyläther, Gattermann **393**, 181, Äthyl-, Phenyl-, Tolyl-, Salicyläther 186.

— -1- — -7- —, Disulfid, Methyläther, Gattermann **393**, 182.

— -1- — -8- —, Methyläther, Gattermann **393**, 180, Phenyl-, Tolyläther 186.

$C_{14}H_8Cl_2Br_4$ 9,10-Dichloranthracentetrabromid, isom. *α*- u. *β*-Form, Meyer-Zahn **396**, 169, 175, 176.

$C_{14}H_9O_3N$ Nitro-anthron u. -anthranol, Desmotropie, Meyer-Sander **396**, 137, 139, Darst., Gleichgew. 149, 150, Acetat, Benzoat 151.

$C_{14}H_{10}Cl_3Br$ Diphenylmonobromtrichloräthan, Schlenk **394**, 202, 213.

$C_{14}H_{11}ON$ 9-Aminoanthron (-anthranol), Darst.-Vers., Meyer-Sander **396**, 135, 144.

$C_{14}H_{11}O_2Br$ Diphenylbromessigsäure, Darst., Verh., Meerwein **396**, 261.

$C_{14}H_{11}N_5S$ 1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol, 2-Benzoyl- u. 3-Benzylverb., Fromm **394**, 279.

$C_{14}H_{13}N_5S$ Base (Schm. 181°) aus Dianildithiobiuret, Dibenzoyl- u. Formaldehydverb., Fromm **394**, 280.

1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol, Fromm **394**, 276, 5-Benzoyl- u. -Acetylverb. 276, 277, 3-Benzylderiv. u. 5-Benzoyl- u. -Acetylverb. dess. 276, 277, 278.

$C_{14}H_{14}N_2S_2$ o-Diaminodiphenyldithioäthylen, u. Dibenzoyl- u. Diacetylverb., Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 330, Verh. geg. HNO_2 331.

p- —, Diacetylverb., Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 334.

$C_{14}H_{15}N_5S_2$ Dianildithiobiuret, Spaltg., Fromm **394**, 275.

$C_{14}H_{16}N_2S_2$ o-Diaminodiphenyldithioäthan, u. Dibenzoyl- u. Diacetylverb., Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 333. Tetrabromid d. Diacetylverb., Fromm **396**, 89, do. Sulfoxyd 90.

$C_{14}H_{17}O_3N$ Fagaramid, Synth., Decker **395**, 298.

14 IV

$C_{14}H_6O_4NJ$ 1-Jod-4-nitroanthrachinon, Gattermann **393**, 167.

$C_{14}H_7ONS$ Anthrachino-1-thiazol, Gattermann **393**, 192.

Digitized by Google

$C_{14}H_7ONS_2$ 4-Mercapto-1-anthrachinothiazol, Tolyläther, Gattermann **393**, 194.
5- —1- —, Methyläther, Gattermann **393**, 195.

$C_{14}H_7O_2ClS$ 5-Chloranthrachinon-1-mercaptan, Disulfid, Methyläther, Thioglykolsäure, Gattermann **393**, 170.

$C_{14}H_8ON_2S$ 4-Aminoanthrachino-1-thiazol, Gattermann **393**, 193.
5- —, Gattermann **393**, 194.

$C_{14}H_8O_2NCl$ 5-Chlor-1-aminoanthrachinon, u. Acetylverb., Gattermann **393**, 169.

$C_{14}H_8O_4N_2S_2$ o-Dinitrodiphenyldithioacetylen, u. Dibromid, Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 329.

$C_{14}H_9O_2NS$ 4-Aminoanthrachinon-1-mercaptan, Gattermann **393**, 158, Disulfid, Methyläth. (Acetylverb. 160), Benzyläth. (u. Sulfon), Allyläth. 159, Thioglykolsäure 160, Phenyl- u. p-Tolyläth. (u. Acetylverbb.) 187, Salicyl- (u. Äthylester), α-Naphthyläth. 188.
5- —, Benzyläther, Gattermann **393**, 169.

$C_{14}H_9O_5NS$ 1-Aminoanthrachinon-5-sulfosäure, Gattermann **393**, 178.
1- — -6- —, Gattermann **393**, 181.
1- — -7- —, Gattermann **393**, 182.
1- — -8- —, Gattermann **393**, 180.

$C_{14}H_{10}O_4N_2S_2$ o-Dinitrodiphenyldithioäthylen, u. Dibromid, Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 328, Red. 330.
p- —, u. Dibromid, Red., Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 333.

$C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$ o-Dinitrodiphenyldithioäthan, Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 331, Disulfoxyd, Disulfon, Red. 332.
p- —, Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 334.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{16}$ Dibenzylmethan, a. Dibenzylketon, Wolff **394**, 91.

15 II

$C_{15}H_{10}O_2$ α-Furyl-1-naphthylketon, Darst., Einw. v. $AlCl_3$, Scholl-Seer **394**, 173.

$C_{15}H_{12}O$ Benzalacetophenon, Red. b. Gegenw. v. Essiganh. + H_2SO_4, Thiele-Ruggli **393**, 62, 69; Ketochlorid: Konstit., Ozonspaltg., Straus **393**, 238, 281; Einw. v. Schwefelalkali, Fromm **394**, 301ff.

$C_{15}H_{12}O_2$ 9,9-Methylfluorencarbonsäure, Meerwein **396**, 243. β-Phenylzimtsäure, Rupe **395**, 141.

$C_{15}H_{12}O_3$ Phenylbenzoylessigsäure, Menthylest., Rupe **395**, 101.

$C_{15}H_{13}N$ 1-Phenyl-3,4-dihydroisochinolin, Chlorhydr., Pt-Verb. Decker u. Mitarb. **395**, 308.

$C_{15}H_{14}O_2$ α,α-Diphenylpropionsäure, Meerwein **396**, 260.

$C_{15}H_{14}O_3$ Diphenylmethoxyessigsäure, Methylester, Meerwein **396**, 262.

$C_{15}H_{14}O_6$ Catechin, Pentamethylverb., Bildg. v. — -carbonsäure, Nierenstein **396**, 197.

Digitized by Google

$C_{15}H_{14}O_7$ Oxycatechin, Farbe, Nierenstein **396**, 194, Darst. 196, Hexamethylverb. 197.

$C_{15}H_{15}N_5$ 1-Phenyl-3,5-(5,3-)-o-toluidoaminotriazol, Fromm **394**, 270.

$C_{15}H_{16}O_2$ o-Äthoxybenzhydrol, Gattermann **393**, 224.
1,3-Dimethyl-6-salicylal-Δ^3-R-hexen-5-on, Borsche-Geyer **393**, 41.

$C_{15}H_{18}O_3$ Perezinon, Konstit., Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 18.

$C_{15}H_{20}O_3$ Perezon (Pipitzahoinsäure), Konstit., Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 15, 18, Gewinng. 20.

$C_{15}H_{20}O_4$ Oxyperezon, Konstit., Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 15ff., 17, Darst. 20, Red. 21, 23, Einw. v. Ozon 21.

$C_{15}H_{22}O_4$ Hexylpropenyltetraoxybenzol, Tetraacetat, a. Oxyperezon, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 21.

$C_{15}H_{24}O_2$ Hexylpropenyldihydroresorcin, a. Oxyperezon, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 23.

15 III

$C_{15}H_8OS$ Anthrachino-1-thiophen, Gattermann **393**, 190.
3,4-Benzthiophanthron-8, Scholl-Seer **394**, 131, 175.

$C_{15}H_8O_2N_2$ 1-Amino-4-cyananthrachinon, Gattermann **393**, 176.
1- — -5- —, Gattermann **393**, 177.

$C_{15}H_8O_4S$ Anthrachino-1-mercaptan-4-carbonsäure, Methyl-(thio)äther, Gattermann **393**, 177.
— -1- — -5- —, Methyl(thio)äther, Gattermann **393**, 178.

$C_{15}H_9O_4N$ 1-Amino-4-anthrachinoncarbonsäure, Gattermann **393**, 176.
1- — -5- —, Gattermann **393**, 177.

$C_{15}H_{10}OS$ α-Thienyl-1-naphthylketon, Scholl-Seer **394**. 174, Umw. i. Benzthiophanthron 175.

$C_{15}H_{10}OCl_2$ p,p-Dichlorbenzalacetophenon, p-Anisylimin (s. d.), Straus **393**, 274, 333, p-Tolylimin (s. d.) 336.

$C_{15}H_{10}O_2S$ 2-Methylanthrachinon-1-mercaptan, Gattermann **393**, 155, Disulfid, Methyl- (u. Sulfon), Äthyl-, Benzyläther 156, Thiophen u. Thiophencarbonsäure 123, 190.

$C_{15}H_{10}O_3S$ 4-Methoxyanthrachinon-1-mercaptan, Gattermann **393**, 156, Disulfid, Benzyläth. (u. Sulfon) 157, Allyläther, Thioglykolsäure 158, Thiophen 191.

$C_{15}H_{11}O_5N_3$ Dinitrophenylisochinoliniumhydroxyd, Chlorid s. d., Carbinolbase u. (Methyl-, Äthyl-, Isobutyl-) Äther, Zincke-Weisspfenning **396**, 106, 117, indiff. Form 119, Einw. v. prim. arom. Aminen 122.

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ 4-Methylamino-1-aminoanthrachinon, u. Diacetylverb. Gattermann **393**, 160.
5- — -1- —, Gattermann **393**, 170.

$C_{15}H_{13}ON$ Phenylisochinoliniumhydroxyd, Chlorid, Pt-, Hg-Salz, Dichromat, Zincke-Weißpfenning **396**, 122-124.

Digitized by Google

$C_{15}H_{14}ON_2$ Anilinoisochinoliniumbase; Chlorid: Zincke-Weißpfenning **396**, 111, 127, Pt-Salz 128, Einw. v. Alkali 112, 129, Red. 129.

$C_{15}H_{14}OS$ Benzalacetophenonsulfhydrat, Fromm **394**, 301, Benzoat 302, Oxyd. 303.

$C_{15}H_{14}N_4S$ 1-Phenyl-3-amino-5-thiobenzyltriazol, Fromm **394**, 274, Benzoylverb. 275.

$C_{15}H_{15}ON_5$ 1-Phenyl-3-o-anisido-5-amino-(u.-3-amino-5-o-anisido-)triazol, Fromm **394**, 271, Chlorhydr., Pikr.

$C_{15}H_{16}N_2S$ Di-o-tolylthioharnstoff, Fromm **394**, 269.

$C_{15}H_{16}N_4S$ Phenylguanido-o-tolylthioharnstoff, Fromm **394**, 267.
Phenyl-o-tolylguanidothioharnstoff, Fromm **394**, 268.

$C_{15}H_{17}N_5S$ Anilguanido-o-tolylthioharnstoff (oder Anil-o-tolylguanido- —), Fromm **394**, 270.

151V

$C_{15}H_6ON_2S_2$ 5-Rhodan-1-anthrachinothiazol, u. Aufsp. z. Mercapt., Gattermann **393**, 195.

$C_{15}H_7O_2NS$ 1-Rhodananthrachinon, Gattermann **393**, 136, Aufsp. z. Mercapt. 137, Thiazolbildg. 192.
2- —, Gattermann **393**, 148, Aufsp. 149.

$C_{15}H_7O_2NS_2$ 1-Rhodananthrachinon-4-mercaptan, Phenyl- u. Tolyläther u. Aufsp. z. d. Mercapt., Gattermann **393**, 188, Bildg. d. Thiotolyl-thiazols 194.

$C_{15}H_7O_3NS$ 1-Anthrachinothiazol-4-carbonsäure, Gattermann. **393**, 194.
4-Oxyanthrachinon-1-rhodanid, u. Aufsp. z. Mercapt., Gattermann **393**, 163.

$C_{15}H_7O_4NS$ 3,4-Dioxyanthrachinon-1-rhodanid, u. Aufsp. z. Mercapt., Gattermann **393**, 164.

$C_{15}H_7O_5NS_2$ 1-Rhodananthrachinon-5-sulfosäure, u. Aufsp. z. Mercaptan, Gattermann **393**, 178.
1- — -6- —, Gattermann **393**, 181.
1- — -7- —, Gattermann **393**, 182.
1- — -8- —, Gattermann **393**, 180.

$C_{15}H_8O_2N_2S$ 4-Aminoanthrachinon-1-rhodanid, u. Aufsp. z. Mercapt., Gattermann **393**, 158, Acetylverb. 160, Thiazolbildg. 193.
5- —, u. Aufsp. z. Mercapt., Gattermann **393**, 168, Thiazolbildg. 194.

$C_{15}H_9ONS$ 2-Methylanthrachino-1-thiazol, Gattermann **393**, 192.

$C_{15}H_{10}ON_2S$ 4-Methylaminoanthrachino-1-thiazol, Gattermann **393**, 193.
5- —, Gattermann **393**, 196.

$C_{15}H_{10}O_4N_3Cl$ 1,3-Dinitrophenyl-4-isochinoliniumchlorid, Zincke-Weißpfenning **396**, 103ff., Darst. 113, Pt-Salz 114, Jodid-Perjodid, Hydrolyse, Einw. v. H_2S (104) 115, Einw. v. Alkali, Soda, NH_3: Carbinolbase u. indiff. Form (s. d.) 105, 116, Einw. v. prim. arom. Aminen 109, 121, Einw. v. Phenyl-, p-Tolyl- u. as-Methylphenylhydrazin 110, 125.

Digitized by Google

$C_{15}H_{11}O_2NS$ 4-Methylaminoanthrachinon-1-mercaptan, Gattermann **393**, 160, Disulfid, Methyläther, Thioglykolsäure 161.
5- —, Disulfid, Methyläther, Gattermann **393**, 171.
$C_{15}H_{11}O_5NS$ 5-Methylaminoanthrachinon-1-sulfosäure, u. Umw. in d. Thiazol, Gattermann **393**, 195.
$C_{15}H_{12}O_4N_2S$ Thiocarbaniliddicarbonsäure, Methylester, Kauffmann-Weissel **393**, 25.

15V

$C_{15}H_6O_2NClS$ 5-Chloranthrachinon-1-rhodanid, u. Aufsp. z. Mercapt., Gattermann **393**, 170, Thiazolbildg. 195.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{10}$ Pyren, Acylderivate (s. d.), Überf. i. Pyranthrone, Scholl-Seer **394**, 120ff., 160, 176, Konstit. d. — -chinons 125.

16II

$C_{16}H_{10}O_{12}$ Leukoellagdicarbonsäure, Nierenstein-Rixon **394**, 253, Salze, Spaltg. in opt.-akt. 254.
$C_{16}H_{12}O_3$ Benzylidenbenzoylessigsäure, Menthylest., Rupe **395**, 106.
$C_{16}H_{14}O$ 9,9-Dimethylphenanthron (Pinakolin a. Dimethyldioxydihydrophenanthren), Konstit., Meerwein **396**, 249.
9,9-Methylacetylfluoren, Meerwein **396**, 241, Semicarb. 242, Oxyd. 243.
$C_{16}H_{14}O_2$ α-Benzylzimtsäure, Rupe **395**, 106, Menthylest. 107, Anhydr. 108, Methylest. 109.
$C_{16}H_{14}O_3$ Benzylbenzoylessigsäure, Menthylest., Rupe **395**, 102.
$C_{16}H_{14}O_8$ Catechincarbonsäure, Nierenstein **396**, 195, 197, Pentamethyl- — -methylester u. Oxyd. dess. 198, Spaltg. in opt.-akt.: l- — 199, d- — 200.
$C_{16}H_{14}S_2$ Dibenzyldithioacetylen, Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 327.
$C_{16}H_{15}N$ 1-Benzyl-3,4-dihydroisochinolin, Decker u. Mitarb. **395**, 305, Pikrat, Einw. v. Dimethylsulfat 307.
$C_{16}H_{16}O$ 1,1,1-Diphenylmethylaceton, Meerwein **396**, 259, Oxyd. 260.
$C_{16}H_{16}O_2$ Dibenzylessigsäure, Menthylest., Rupe **395**, 110.
as-Dimethyldiphenylenglykol u. Umlag., Meerwein **396**, 241.
o_1-Isopropyl-o-phenylbenzoesäure, Meerwein **396**, 249.
$C_{16}H_{16}S_2$ Dibenzyldithioäthylen, u. Dibromid, Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 326.
$C_{16}H_{18}O_2$ as-Dimethyldiphenylglykol, u. Umlag., Meerwein **396**, 259, Monomethyläther u. Umlag. dess. 261, 263.

Digitized by Google

$C_{16}H_{18}S_2$ Dibenzyldithioäthan, u. Disulfoxyd u. Disulfon, Fromm-Benzinger-Schäfer **394**, 327; Tetrabromid, Disulfoxyd, Fromm **396**, 95, Tetra-jodid u. -chlorid, Dioxydichlorid 96.

$C_{16}H_{24}O_4$ p-Di-n-pentyldioxychinon, u. Diacetat, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 3.

16III

$C_{16}H_{10}OS$ 2-Methylanthrachino-1-thiophen, Gattermann **393**, 123, 190.

$C_{16}H_{10}O_2S$ 4-Methoxyanthrachino-1-thiophen, Gattermann **393**, 191.

$C_{16}H_{10}O_4S$ Anthrachinoyl-1-thioglykolsäure, u. Thiophenbildg., Gattermann **393**, 140, 190.
— -2- —, Gattermann **393**, 152.

$C_{16}H_{11}ON$ Phenyl-o-chinolylketon, u. Pt-Salz, Oxime (u. Umlag. ders.), Howitz-Köpke **396**, 42, Phenylhydr., Semicarb., Azin 46, 47.

$C_{16}H_{13}ON$ Phenyl-o-chinolylcarbinol, Howitz-Köpke **396**, 39, Pt-Salz, Benzoylverb. 41, Oxyd. 42.

$C_{16}H_{13}O_2N$ 1-Phenylnorhydrastinin, und Pikrat, Jodmethylat, Decker u. Mitarb. **395**, 314, 315, Red. 349.

$C_{16}H_{14}ON_4$ 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-azobenzol, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 22.

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ 5-Dimethylamino-1-aminoanthrachinon, Gattermann **393**, 171.

$C_{16}H_{14}O_2S$ Phenacylsulfid, Stereoisomerie b. d. Abkömml. d. —, Fromm-Flaschen **394**, 310ff.; Diphenylhydrazon, Monophenylhydrazon 310, Dioxim, Sulfoxyd 311; Sulfon (u. Dibenzylmercaptol u. Dimethylverb. dess.) 312, Diphenylhydrazone d. Sulfons 313ff., Monophenylhydr. (u. Anhydr.) dess. 316, Dioxime (u. Anhydrid, Monoacetylverb.) dess. 320, Monoxime (u. Acetylverb.) 322.

$C_{16}H_{15}ON$ p-Tolylisochinoliniumhydroxyd, Chlorid, Pt-Salz, Zincke-Weißpfenning **396**, 124.

$C_{16}H_{15}O_2N$ 1-Phenylnorhydrohydrastinin, Decker-Becker **395**, 346, 349, Nitrat, Chlorhydr., Pikrat 348.

$C_{16}H_{15}O_3N$ Benzoylhomopiperonylamin, Decker u. Mitarb. **395**, 314.

$C_{16}H_{15}N_3S_2$ α-o-Tolyldithio-c-phenylalduret, u. Di(thio)benzylverb., Fromm **394**, 283.

$C_{16}H_{16}ON_2$ Methylanilinoisochinoliumbase, Chlorid, Hg-, Pt-Salz, Pikrat, Zincke-Weißpfenning **396**, 112, 130.
Toluidinoisochinoliniumbase, Chlorid, Zincke-Weißpfenning **396**, 130.

$C_{16}H_{16}O_2N_4$ Di-o-anisyldicyandiamid, Fromm **394**, 261.

$C_{16}H_{17}ON$ Phenylacetylphenäthylamin, Decker **395**, 287, 305.

$C_{16}H_{17}ON_5$ 1-Phenyl-3-amino-5-p-phenetido- (u. -3-p-phenetido-5-amino-)triazol, Fromm **394**, 273.

Digitized by Google

$C_{16}H_{18}N_4S$ Di-o-tolylguanidothioharnstoff, Fromm **394**, 266.
o-Tolylguanido-o-tolylthioharnstoff, Fromm **394**, 267.

16 IV

$C_{16}H_6O_2N_2S_2$ Anthrachinon-1,4-dirhodanid, u. Aufsp. z. Dimercapt., Gattermann **393**, 116, 165, Dithiazolbildg. 193.
— -1,5- —, u. Aufsp. z. Dimercapt., Gattermann **393**, 167, Dithiazolbildg. 197.
— -1,8- —, u. Aufsp. z. Dimercapt., Gattermann **393**, 175.

$C_{16}H_7O_4NS$ 1-Rhodananthrachinon-4-carbonsäure, u. Aufsp. z. Mercapt., Gattermann **393**, 176, Thiazolbildg. 194.
1- — -5- —, Gattermann **393**, 178.

$C_{16}H_9O_2NS$ 2-Methylanthrachinon-1-rhodanid, Gattermann **393**, 155, Aufsp. z. Mercapt. 156, Thiazolbildg. 192.

$C_{16}H_9O_3NS$ 4-Methoxyanthrachinon-1-rhodanid, u. Aufsp. z. Mercapt., Gattermann **393**, 156.

$C_{16}H_9O_4ClS$ 5-Chloranthrachinoyl-1-thioglykolsäure, Gattermann **393**, 170.

$C_{16}H_{10}O_2N_2S$ 4-Methylaminoanthrachinon-1-rhodanid u. Aufsp. z. Mercapt., Gattermann **393**, 161, Thiazolbildg. 193.
5- — u. Aufsp. z. Mercapt. Gattermann **393**, 171.

$C_{16}H_{11}O_4NS$ 4-Aminoanthrachinoyl-1-thioglykolsäure, Gattermann **393**, 160.

$C_{16}H_{12}ON_2S$ 4-Dimethylaminoanthrachino-1-thiazol, Gattermann **393**, 193.
5- —, Gattermann **393**, 197.

$C_{16}H_{13}O_2NS$ 4-Dimethylaminoanthrachinon-1-mercaptan, Disulfid, Methyläther (u. Sulfon), Gattermann **393**, 162.
5- —, Disulfid, Methyläther, Bromäthyläther, Gattermann **393**, 172, Vinyl-, Dibromäthyl-, Acetenyläther 173.

$C_{16}H_{13}O_5NS$ 5-Dimethylaminoanthrachinon-1-sulfosäure, u. Umw. i. d. Thiazol, Gattermann **393**, 196.

$C_{16}H_{18}ON_4S$ p-Phenetylguanidophenylthioharnstoff, Fromm **394**, 265.
Phenylguanido-p-phenetylthioharnstoff, Fromm **394**, 263.
Phenyl-p-phenetylguanidothioharnstoff, Chlorhydr., Fromm **394**, 264.

$C_{16}H_{18}O_2N_4S$ o-Anisylguanido-o-anisylthioharnstoff, Fromm **394**, 260.
Di-o-anisylguanidothioharnstoff, Chlorhydr., Fromm **394**, 261.

$C_{16}H_{19}ON_5S$ Amidophenylguanido-p-phenetyl- (od. Amidophenyl-p-phenetylguanido-)thioharnstoff, Fromm **394**, 272, Benzalverb. 273.
Anilguanido-p-phenetyl- (od. Anil-p-phenetylguanido-) thioharnstoff, Fromm **394**, 272.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{10}O$ 1,9-Benzanthron, a. α-Naphthylphenylketon, Scholl-Seer **394**, 116, 143, Bildg. v. Violanthron 126ff.

Digitized by Google

$C_{17}H_{10}O_2$ 2-Oxy-1,9-benzanthron, Scholl-Seer **394**, 153, Benzoylverb. 155.

$C_{17}H_{12}O_2$ 2-Oxydihydro-1,9-benzanthron, Scholl-Seer **394**, 153.
4-Oxy-1-naphthylphenylketon, Scholl-Seer **394**, 151.

$C_{17}H_{13}Cl_3$ 1,5-Di-p-chlorphenyl-1-chlorpentadien-2,4, Straus **393**, 265, 325, Komplexverbb. 327, Einw. v. CH_3OH u. H_2O 328, Ozonspaltg. 329.
1,5-Di-p- — -3- — -2,4, Straus **393**, 262, 314, Oxyd. 316, Einw. v. Methylat 317, v. NaOH 323.

$C_{17}H_{14}O$ Cinnamylidenacetophenon, Red., Straus **393**, 298; Ketochlorid: Konstit., Ozonspaltg. 238, 283, Darst. 290, Umsetzg. m. H_2O u. CH_3OH (Chlormethyläther u. Oxyd. dess.) 292ff.; Acetal (u. Keton): aus — u. a. Dibenzalaceton 306, 308, Red. 309.
Dibenzalaceton; Ketochlorid: Konstit., Ozonspaltg., Straus **393**, 238, 284; Chlormethyläther: Konstit. Oxyd. 250, 288, Umw. i. Cinnamylidenacetophenon 306; Chlorcarbinol: Red. 297, 304.

$C_{17}H_{14}O_3$ Disalicylalaceton, u. Di-Na-Verb., Borsche-Geyer **393**, 41.

$C_{17}H_{14}Cl_2$ p,p-Dichlorphenylpentadien-2,4, Straus **393**, 267, 332.

$C_{17}H_{16}O$ β-Phenäthylhydrindon, Rupe **395**, 117, Semicarb. 118.

$C_{17}H_{16}O_2$ Benzylidenphenylbuttersäure, Rupe **395**, 111, Menthylest. 112.

$C_{17}H_{16}O_3$ Phenäthylbenzoylessigsäure, Menthylest., Rupe **395**, 103.

$C_{17}H_{18}O$ 1,5-Diphenylpentanon-1, Straus **393**, 299, labile Form 301, Oxime 302, Red. 303, Acetal 309.

$C_{17}H_{18}O_2$ α-Benzylphenylbuttersäure (α,β-Dibenzylpropionsäure) Darst., Rupe **395**, 113, Menthylest. 116, Chlorid u. Ringschluß dess. 117.

$C_{17}H_{19}Cl$ Diphenyltertiärbutylchlormethan, Schlenk **394**, 211.

$C_{17}H_{20}O$ 1,5-Diphenylpentanol-1, a. d. Pentanon, Straus **393**, 303, a. d. Chlorcarbinol d. Dibenzalacetons 304, Oxyd. 305.

$C_{17}H_{22}N_2$ Di-p-dimethylamidodiphenylmethan, a. Michlers Keton, Wolff **394**, 92.

17III

$C_{17}H_{10}O_3S$ 2-Methylanthrachino-1-thiophencarbonsäure, Gattermann **393**, 123, 191.

$C_{17}H_{12}ON_6$ Diphenylditriazolketon, u. Oxim, Wolff **394**, 83.

$C_{17}H_{12}OCl_2$ p,p-Dichlorcinnamylidenacetophenon; Acetal (und Keton): Bildg. a. Dichlordibenzalaceton u. a. Chloracetophenon usw., Straus **393**, 310; — -alkohol s. d.
p,p-Dichlordibenzalaceton, Übf. i. Dichlorcinnamylidenacetophenon, Straus **393**, 310, Red. d. Chlormethyläther u. d. Chlorids 262, 314.

$C_{17}H_{12}O_5S$ 4-Methoxyanthrachinoyl-1-thioglykolsäure, u. Thiophenbildg., Gattermann **393**, 158, 191.

Digitized by Google

$C_{17}H_{14}OCl_2$ 1,5-Di-p-chlorphenyl-1-oxypentadien-2,4 (p,p-Dichlorcinnamylidenacetophenonalkohol), Straus **393**, 261 ff., 314 ff., 323, Methyläther 317, 324, Chlorid (s. d.) 326.

$C_{17}H_{15}O_2N$ 1-Benzylnorhydrastinin, u. Jodmethylat, Jodäthylat, Pikrat, Decker u. Mitarb. **395**, 313.

$C_{17}H_{15}O_4N$ Piperonyliden-h-piperonylamin, u. Pikrat, Decker-Becker **395**, 349.

$C_{17}H_{17}O_3N$ Phenylacetylhomopiperonylamin, Decker **395**, 294, 313.

$C_{17}H_{19}O_3N$ Morphin, Glucosid, Mannich **394**, 223 ff.

$C_{17}H_{20}ON_2$ Michlers Keton, Hydrazon, Wolff **394**, 92.

17 IV

$C_{17}H_{12}O_2N_2S$ 4-Dimethylaminoanthrachinon-1-rhodanid, u. Aufsp. z. Mercapt., Gattermann **393**, 162, Thiazolbildg. 193.
5- —, Gattermann **393**, 172.

$C_{17}H_{13}O_4NS$ 4-Methylaminoanthrachinoyl-1-thioglykolsäure, Gattermann **393**, 161.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{12}O$ 5-(6- u. 7-)Methyl-1,9-benzanthron, Scholl-Seer **394**, 118, 145—148.

$C_{18}H_{14}O$ α-Naphthyl-o-(m- u. p-)tolylketon, Scholl-Seer **394**, 145, 146.

$C_{18}H_{16}O_3$ Styrylbenzoylessigsäure, Menthylest., Rupe **395**, 104.

$C_{18}H_{18}O$ 9,9-Äthylpropionylfluoren, u. Semicarb., Meerwein **396**, 244.
2,2-Diphenylcyclohexanon, Meerwein **396**, 232, Semicarb., Konstit. 233.

$C_{18}H_{18}O_3$ Dibenzylacetessigsäure, Menthylest., Rupe **395**, 94.
Phenylpropylbenzoylessigsäure, Menthylest., Rupe **395**, 103.

$C_{18}H_{18}O_4$ Phenäthylbenzylmalonsäure, u. Diäthylester, Rupe **395**, 115.

$C_{18}H_{20}O_2$ as-Diäthyldiphenylenglykol, Meerwein **396**, 243, Umlag. 244.
as-Diphenyltetramethylenglykol, Meerwein **396**, 231, Umlag. 232.

$C_{18}H_{28}O_4$ p-Di-n-hexyldioxychinon, u. Diacetat, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 4.

18 III

$C_{18}H_{10}O_2N_6$ α-Diphenylbisazimidochinon, Wolff **394**, 72, 79, Aufspaltg. 79.
β- —, Wolff **394**, 72, 80, Monosemicarb., Aufspaltg. 81,

$C_{18}H_{12}O_2N_4$ Anilidophenylazimidochinon, Wolff **394**, 76, Spaltg. 77.

$C_{18}H_{12}O_3N_6$ Diphenylditriazolketon-α-carbonsäure, Wolff **394**, 81, Oxyd., Semicarb. 82, Oxim, CO_2-Absp. 83.

Digitized by Google

$C_{18}H_{12}O_5N_2$ β-Naphtholazoterephthalsäure, Methylester, Kauffmann-Weissel **393**, 25.

$C_{18}H_{12}O_6S_2$ Anthrachinon-1,4-dithioglykolsäure, Gattermann **393**, 167.

$C_{18}H_{14}O_2N_4$ Verbindung a. Diazobenzolimid u. Chinon, Wolff **394**, 84.

$C_{18}H_{15}O_4N$ 1-Piperonylnorhydrastinin, u. Pikrat, Chlorplat., Decker u. Mitarb. **395**, 310, Übf. i. Hydrastinin 326.

$C_{18}H_{16}OCl_2$ 1,5-Di-p-chlorphenyl-1-methoxypentadien-2,4, Straus **393**, 263, 317, 324, Oxyd. 319, Einw. v. PCl_5 325, Red. 332.
1,5-Di-p- — -3- — -1,4 (?), Straus **393**, 264, 321.

$C_{18}H_{17}O_2N$ Cinnamyliden-h-piperonylamin, Decker-Becker **395**, 351.

$C_{18}H_{17}O_5N$ Homopiperonoylhomopiperonylamin, Decker **395**, 294, 310.

$C_{18}H_{18}ON_2$ Dihydroisochinolyl-1-carbonsäurephenäthylamid, Pikrat, Chlorhydrat, Decker u. Mitarb. **395**, 309.

$C_{18}H_{19}O_4N$ Dihomopiperonylamin, Jodhydrat, Decker-Becker **395**, 340.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$ Oxalyldiphenäthylamin, Decker **395**, 296, 308.

$C_{18}H_{20}O_2N_4$ Di-p-phenetyldicyandiamid, Fromm **394**, 262.

18IV

$C_{18}H_{22}O_2N_4S$ Di-p-phenetylguanidothioharnstoff, Chlorhydr., Fromm **394**, 262.
p-Phenetylguanido-p-phentylthioharnstoff, Fromm **394**, 263.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{15}$ Triphenylmethyl, Lösungszustand, Schlenk **394**, 178, Oxyd., Vers. z. Darst. d. Oxyds 180, Sulfide 182, Einw. v. Diazomethan 183, Einw. a. andere Triarylchlormethane 199.

19II

$C_{19}H_{13}O$ Phenylxanthyl, Schlenk **394**, 188.

$C_{19}H_{13}S$ Phenylthioxanthyl, Schlenk **394**, 190.

$C_{19}H_{14}O_2$ 3,3'-Äthylendibenzospiropyran, Borsche-Geyer **393**, 49.

$C_{19}H_{14}N_2$ Diphenylbenzimidazol, Wolff **394**, 67.

$C_{19}H_{16}O_3$ Disalicylal-R-pentanon, Borsche-Geyer **393**, 42, Umwandl. i. d. Pyryliumchlorid u. Spiropyran 37, 48, 49.
ac-1-Salicylal-α,β-trimethylenbenzopyryliumhydroxyd (hypothet.); Chlorid, Borsche-Geyer **393**, 48, Spiropyran 49.

$C_{19}H_{17}N_3$ Triphenylguanidin, Fromm **394**, 286.

$C_{19}H_{20}O$ as-Diphenylpentamethylenäthylenoxyd, Meerwein **396**, 240.

$C_{19}H_{22}O_2$ as-Diphenylpentamethylenglykol, Meerwein **396**, 239.

Digitized by Google

19 III

$C_{19}H_{13}S_3Cl_3$ Orthothioameisensäure-p-chlorphenylester, Arndt **396**, 18.

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ 5-Piperido-1-aminoanthrachinon, Gattermann **393**, 174.
8- — -1- —, Gattermann **393**, 174.

$C_{19}H_{18}O_4N_2$ 3,5-Dimethoxy-4-oxybenzyliden-4-phenyl-1-methyl-3-pyrazolon, Mauthner **395**, 280.

19 IV

$C_{19}H_{17}O_2NS$ 5-Piperidoanthrachinon-1-mercaptan, Benzyläther, Gattermann **393**, 174.
8- — -1- —, Methyläther, Gattermann **393**, 175.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{13}O$ Phenylanthronyl, Schenk **394**, 191.

$C_{20}H_{14}O$ Phenyl-anthron u. -anthranol, Desmotropie, Meyer-Sander **396**, 133, 139, Darst. 141, Best. d. Gleichgew. 143.

$C_{20}H_{16}O_2$ 3,3'-Propylendibenzospiropyran, Borsche-Geyer **393**, 51.
3,3'-Trimethylendibenzospiropyran, Borsche-Geyer **393**, 54.

$C_{20}H_{18}O_3$ Disalicylal-R-hexanon, Borsche-Geyer **393**, 43, Umwandl. in das Xanthyliumchlorid u. Spiropyran 38, 52, 54.
ac-3(oder -2?)-Methyl-ac-1-salicylal-α,β-trimethylenbenzopyryliumhydroxyd (hypothetisch.); Chlorid, Borsche-Geyer **393**, 50, Spiropyran 51.
4-Salicylal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumhydroxyd (hypothet.); Chlorid, Borsche-Geyer **393**, 52, $FeCl_3$-Verb., Spiropyran 54.

$C_{20}H_{32}O_4$ p-Di-n-heptyldioxychinon, u. Diacetat, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 4.

20 III

$C_{20}H_{13}ON$ Anthrachinonanil, Meyer-Sander **396**, 147.

$C_{20}H_{14}ON_2$ Benzolazoanthranol (Anthrachinonphenylhydrazon). Konstit., Meyer-Zahn **396**, 152, isom. O- u. N-Benzoylderivv. 153, 160, 162. Alkylierg. u. Acylierg. 155, 161, 165, Darst., Eigensch. 158.

$C_{20}H_{15}ON$ p-Anilido-anthron und -anthranol, Desmotropie, Meyer-Sander **396**, 135, 139, Darst., Eig. 145, 146, Gleichgew.-Best., Oxyd. 147, Benzoat 148.

$C_{20}H_{15}OCl$ Biphenylen-p-anisylchlormethan, Schlenk **394**, 198.

$C_{20}H_{16}S_3Cl_2$ Orthothioameisensäretolyl-di-p-chlorphenylester, Arndt **396**, 21.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ Tetramethylindigo, Gattermann **393**, 222.

$C_{20}H_{20}O_6N_2$ Oxalyldihomopiperonylamin, Decker **395**, 297.

Digitized by Google

$C_{20}H_{21}O_4N$ Phenolbetain des N-Methylnorpapaveriniums, Darst., Red., Decker-Eichler **395**, 378.

$C_{20}H_{22}O_2S$ Duplobenzylidenacetonmonosulfid, Fromm **394**, 294, 299, Dibromid, Sulfoxyd 296, Sulfoxyd-dibromid 297.

$C_{20}H_{22}O_2S_2$ Duplobenzylidenacetondisulfid, Fromm **394**, 297, 298.

$C_{29}H_{23}NS_2$ Duplobenzylidendithioacetonamin, Fromm **394**, 291, 297, Salze 293.

$C_{20}H_{25}O_4N$ Pseudolaudanin, u. $SnCl_2$-Salz, Pikrat, Salze, Decker-Eichler **395**, 379.

20 IV

$C_{20}H_{16}O_2N_2S$ 5-Piperidoanthrachinon-1-rhodanid, u. Aufspaltg. zum Mercapt., Gattermann **393**, 174.
8- — -1- —, Gattermann **393**, 175.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{16}$ β,γ-Diphenylinden, Thiele-Ruggli **393**, 77, Umw. in d. Indonoxim 78.

21 II

$C_{21}H_{14}O$ β,γ-Diphenylindon, Oxim, Thiele-Ruggli **393**, 78.

$C_{21}H_{15}Br$ α-Brom-β,γ-diphenylinden, Thiele-Ruggli **393**, 74, Umw. in Acetat 74, Red. 77.

$C_{21}H_{16}O$ Benzaldesoxybenzoin, Darst., Thiele-Ruggli **393**, 70, Einw. v. Essiganh. + H_2SO_4 62, 72, Einw. v. Acetylbromid 75, v. HBr 76.
β,γ-Diphenylindenol; Acetat: Bildg. aus Benzaldesoxybenzoin, Thiele-Ruggli **393**, 63, 73, Einw. v. HBr 74.

$C_{21}H_{18}O$ Dicinnamylidenaceton; Chlormethyläther: Konstit., Oxyd., Straus **393**, 250, 296; Umw. in Diphenylnonatetrenon 313.
1,9-Diphenylnonatetren-2,4,6,8-on-1, u. Acetal, Straus **393**, 312, 313.

$C_{21}H_{18}O_2$ as-Methyl-3,3′-trimethylendibenzospiropyran, Borsche-Geyer **393**, 58.
Methyl-3,3′-trimethylendibenzospiropyran, Borsche-Geyer **393**, 45.
Oxybenzyldesoxybenzoin, Acetylverb., Thiele-Ruggli **393**, 76.
3,3′-Tetramethylendibenzospiropyran, Borsche-Geyer **393**, 59.

$C_{21}H_{20}O_3$ Disalicylal-R-heptanon, Borsche-Geyer **393**, 38, 45.
3,5- — -1-methyl-R-hexan-4-on, Borsche-Geyer **393**, 44, Bildg. des Spiropyrans 45.
2-Methyl-4-salicylal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumhydroxyd (hypothet.); Chlorid, Borsche-Geyer **393**, 59.
3-Methyl-4- — -1,2,3,4- — (hypothet.); Chlorid, Borsche-Geyer **393**, 55, s. a. 57, $FeCl_3$-Verb. 56, Spiropyran 58.

Digitized by Google

21 III

$C_{21}H_{17}OBr$ Brombenzyldesoxybenzoin, Thiele-Ruggli **393**, 75, Umw. in Acetat 76.

$C_{21}H_{17}O_4N_5$ Phenylhydrazinverb. aus Dinitrophenylisochinoliniumchlorid, Zincke-Weißpfenning **396**, 110, 125, Spaltg. 127.

$C_{21}H_{18}O_4S$ Benzyldesoxybenzoinsulfosäure, Thiele-Ruggli **393**, 80.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{10}O_4$ 2,3-(oder lin.)Phthaloylanthrachinon, Scholl-Seer **394**, 159.

$C_{22}H_{36}O_4$ p-Di-n-octyldioxychinon, Fichter-Jetzer-Leepin **395**, 5.

22 III

$C_{22}H_{17}O_5N$ α-Dimethoxyoxyphenyl-β-naphthocinchoninsäure, Mauthner **395**, 281.

$C_{22}H_{17}NCl_2$ p-Tolylimin d. p,p-Dichlorbenzalacetophenons, Add.-Prod. v. p-Toluidin u. v. p-Anisidin, Straus **393**, 276, 336, 337.

$C_{22}H_{19}O_4N_5$ Methylphenylhydrazinverb. aus Dinitrophenylisochinoliniumchlorid, Zincke-Weißpfenning **396**, 126, 130.
p-Tolylhydrazinverb. aus Dinitrophenylisochinoliniumchlorid, Zincke-Weißpfenning **396**, 126, 130.

$C_{22}H_{22}N_4S$ Phenylguanido-o-tolyl-ψ-thiobenzylharnstoff, Fromm **394**, 268.

22 IV

$C_{22}H_{17}ONCl_2$ p-Anisylimin des p,p-Dichlorbenzalacetophenons, Straus **393**, 274, 333, Chlorhydrat, Pikrat 334, Add.-Prod. v. p-Anisidin 335, Add.-Prod. v. p-Toluidin 276, 337.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{17}$ Diphenyl-α-naphthylmethyl, Schlenk **394**, 193.

23 II

$C_{23}H_{10}O_6$ 2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure, Scholl-Seer **394**, 158.

$C_{23}H_{14}O$ 3-Benzoylpyren, u. Pikrat, Scholl-Seer **394**, 161.
7-Phenyl-1,9-benzanthron, Scholl-Seer **394**, 150.

$C_{23}H_{16}O$ α-Naphthyl-p-biphenylketon, Scholl-Seer **394**, 148.

$C_{23}H_{17}Cl$ Diphenyl-α-naphthylchlormethan, Schlenk **394**, 194.

$C_{23}H_{18}O_2$ Körp. (?) aus Benzaldesoxybenzoin + Essiganh. + H_2SO_4, Thiele-Ruggli **393**, 68, 73.

Digitized by Google

$C_{23}H_{20}O_3$ Körp. (?) aus Benzaldesoxybenzoin + Essiganh. + H_2SO_4, Thiele-Ruggli **393**, 69, 77.

$C_{23}H_{25}N_5$ Tri-o-tolylbiguanid, u. Chlorhydr., Fromm **394**, 266.

23 III

$C_{23}H_{29}O_8N$ Morphinglucosid, Mannich **394**, 226, Tetraacetylverb. 225, Hydrolyse 228.

23 IV

$C_{23}H_{24}O_2N_4S$ o-Anisylguanido-o-anisyl-ψ-thiobenzylharnstoff, Fromm **394**, 261.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{20}As_2$ Tetraphenylkakodyl, Darst., Konstit., Mol.-Gew., Schlenk **394**, 218, 219, Oxyd. 220.

24 III

$C_{24}H_{17}ON$ β-Naphthylamino-anthron u. -anthranol, Meyer-Sander **396**, 149.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{12}O_3$ 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron, Scholl-Seer **394**, 119, 157, oxyd. Abbau 158.

$C_{25}H_{14}O_3$ 2-Anthrachinonyl-α-(u. β-)naphthylketon, Scholl-Seer **394**, 155, 156.

$C_{25}H_{18}O$ Diphenylbenzophenon, Chlorid, Überf. in Tetrabiphenyläthylen, Schlenk **394**, 214.

$C_{25}H_{20}S_4$ Orthothiokohlensäurephenylester, Arndt **396**, 17.

$C_{25}H_{24}O_5$ 3,5-Dimethoxy-4-oxybenzal-bis-acetophenon, Mauthner **395**, 280.

25 III

$C_{25}H_{16}S_4Cl_4$ Orthothiokohlensäure-p-chlorphenylester, Arndt **396**, 17.

$C_{25}H_{17}S_4Cl_3$ Orthothiokohlensäurephenyl-tri-p-chlorphenylester, Arndt **396**, 18.

25 IV

$C_{25}H_{28}O_2N_4S$ p-Phenetylguanido-p-phenetyl-ψ-thiobenzylharnstoff, Fromm **394**, 263.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{16}$ Dibiphenylenäthylen, Einw. v. NO_2, Schlenk **394**, 208.

$C_{26}H_{20}$ Tetraphenyläthylen, Einw. v. NO_2, Schlenk **394**, 205, 213.

$C_{26}H_{22}$ Tetraphenyläthan, aus Benzophenonphenylhydrazon, Wolff **394**, 107.

Digitized by Google

26 II

$C_{26}H_{18}O$ 9,9-Diphenylphenanthron, Meerwein **396**, 246, Konstitution 247.

$C_{26}H_{20}O_2$ as-Diphenyldiphenylenglykol, Meerwein **396**, 244, Spaltg. mit KOH 245, Umlag. 246.

$C_{26}H_{27}N_3$ Tetramethyldiamidodiphenyl-p-chinolylmethan, Howitz-Philipp **396**, 32.

26 III

$C_{26}H_{10}O_2S_2$ Pyrthiophanthron, Scholl-Seer **394**, 132, 177.

$C_{26}H_{14}O_2S_2$ 3,8-Di-α-thenoylpyren, Scholl-Seer **394**, 176.
3,10- — - —, Scholl-Seer **394**, 176, Küpenfarbstoff daraus 132, 177.

$C_{26}H_{16}O_4N_2$ Dibiphenylendinitroäthan, Bildg., Dissoz., Zerfall, Schlenk **394**, 208, 214.

$C_{26}H_{16}O_9N_4$ Tetranitro-α-benzpinakolin, Schlenk **394**, 208, 214.

$C_{26}H_{18}O_4N_2$ Dinitrotetraphenyläthylen, Bildg., Einw. v. NO_2, Schlenk **394**, 205, 208, 213.

$C_{26}H_{19}S_4Cl_3$ Orthothiokohlensäuretolyl-tri-p-chlorphenylester, Arndt **396**, 20.

$C_{26}H_{20}N_4S$ Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol (3,5-Diphenylimino-4,2-diphenyltetrahydro-1,2,4-thiodiazol), Fromm **394**, 284ff., 286.
Triphenylguanidobenzothiazol, Fromm **394**, 288.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{20}S$ Tetraphenylthiophen, Fromm-Forster **394**, 342.

28 III

$C_{28}H_{17}O_2Br$ 9-Bromdianthron, Meyer-Sander **396**, 143.

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{21}$ Phenylbiphenyl-α-naphthylmethyl, Schlenk **394**, 195.

29 II

$C_{29}H_{21}Cl$ Phenylbiphenyl-α-naphthylchlormethan, Schlenk **394**, 196.

$C_{29}H_{28}S_4$ Orthothiokohlensäure-p-tolylester, Arndt **396**, 14.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{14}O_2$ Pyranthron, Synth. aus Pyren, Scholl-Seer **394**, 120, 160.

$C_{30}H_{18}O_2$ 3.8-Dibenzoylpyren, Scholl-Seer **394**, 121, 162, Oxyd., Einw. v. $AlCl_3$ 163.

$C_{30}H_{24}O$ Triphenylbenzoylcyclopenten, Thiele-Ruggli **393**, 70.

$C_{30}H_{26}O_2$ 1,3.4.6-Tetraphenylhexan-1,6-dion, Thiele-Ruggli **393**, 62, 70.

Digitized by Google

30 III

$C_{30}H_{26}O_2S$ Duplobenzalacetophenonmonosulfide (α-, β- u. γ-), u. Sulfone, Fromm **394**, 304ff.

$C_{30}H_{26}O_2S_2$ Dibenzalacetophenondisulfid, Fromm **394**, 303.

$C_{30}H_{29}O_3N$ Dibenzalacetophenonamin, Chlorhydr., Fromm **394**, 309.

$C_{30}H_{31}O_8N_3$ Homopiperonylaminomalonyldihomopiperonyldiamid, u. Pikrat, Chlorhydr., Decker u. Mitarb. **395**, 319.

C_{34}-Gruppe.

$C_{34}H_{38}$ Tetraphenylditertiärbutyläthan, Schlenk **394**, 202.

34 II

$C_{34}H_{16}O_2$ Violanthron (früher „Violanthren"), Konstit. u. Synth., Scholl-Seer **394**, 126, 171.
Iso- —, Konstit., Scholl-Seer **394**, 128.

$C_{34}H_{22}O_2$ 4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyl, Scholl-Seer **394**, 171, Überf. in Violanthron 172.

C_{37}-Gruppe.

$C_{37}H_{18}O_3$ 3-Benzoylpyranthron, Scholl-Seer **394**, 164.

$C_{37}H_{22}O_3$ 3,5,8-Tribenzoylpyren, Scholl-Seer **394**, 162, Einw. v. $AlCl_3$ 163.

C_{38}-Gruppe.

$C_{38}H_{18}O_2$ 5,6,5',6'-Dibenzpyranthron, Scholl-Seer **394**, 121, 166.
7,8,7',8'- —, Scholl-Seer **394**, 170.

$C_{38}H_{22}O_2$ 3,8-Di-α-(u. β-)naphthoylpyren, Scholl-Seer **394**, 165 (169), Überf. in Pyranthrone 166 (170).
3,10-Di-α-(u. β-) —, Scholl-Seer **394**, 166 (169).

C_{39}-Gruppe.

$C_{39}H_{32}$ Hexaphenylpropan, Schlenk **394**, 183.

C_{40}-Gruppe.

$C_{40}H_{30}O_2$ Dibiphenylen-di-p-anisyläthan, Schlenk **394**, 196. Peroxyd 198.

C_{50}-Gruppe.

$C_{50}H_{36}$ Tetrabiphenyläthylen, Darst., Schlenk **394**, 214, Einw. v. NO_2 205, Dichlorid 215.

50 II

$C_{50}H_{36}Cl_2$ Tetrabiphenyldichloräthan, Schlenk **394**, 215.

Digitized by Google

Autorenregister.

A.

Arndt (F.), Über aromatische Isothioharnstoffe und Orthothiokohlensäureester. [Zweite Mitteilung.] **396**, 1.

v. Auwers (K.), Über Oxycarbonsäureester des Cumarons, Thionaphthens und Indols und deren Alkylierungsprodukte **393**, 338.

B.

Becker (Paul) und Decker vgl. bei Decker und Becker.

Behrend (Robert) u. ten Doornkaat Koolman (Gerhard), Über eine neue Darstellung der Muconsäure **394**, 228.

Benzinger (Hans), Fromm und Schäfer vgl. bei Fromm, Benzinger und Schäfer.

Borsche (W.) und Geyer (A.), Über tricyclische Benzopyryliumverbindungen **393**, 29.

Bredt (J.), Untersuchung über die Konstitution des Camphers und seiner Derivate. [Zwölfte Abhandlung.] **395**, 26.

D.

Decker (Herman), Zur Darstellung von Säureamiden und Acylierung der Aminogruppe **395**, 282.

—, Kropp (Walter), Hoyer (Heinrich) und Becker (Paul), Dihydro-isochinolin-Synthesen **395**, 299.

—, Synthesen des Hydrastinins und seiner N-Homologen **395**, 321.

— und Becker (Paul), Eine Synthese des Kotarnins und eine dritte Synthese des Hydrastinins **395**, 328.

— u. —, Synthesen von Tetrahydroisochinolinderivaten **395**, 342.

Decker (Hermann) und Becker (Paul), Über die quaternären Salze der Alkylidenamine und eine allgemeine Methode der Alkylierung primärer Amine zu sekundären **395**, 362.

— und Eichler (Theodor), Über Pseudolaudanin **395**, 377.

—, Formaldehyd und Pflanzensynthesen. (Berichtigung zur Abhandlung: „Über Tetrahydroisochinolinsynthesen" von Decker und Becker) **396**, 336.

Doornkaat Koolman (Gerhard ten) und Behrend vgl. bei Behrend und ten Doornkaat Koolman.

E.

Eichler (Theodor) und Decker vgl. bei Decker und Eichler.

F.

Fichter (Fr.), Jetzer (Max) und Leepin (Robert), Über synthetische p-dialkylierte Dioxychinone und über Oxyperezon **395**, 1.

Fischer (Emil), Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang, II **394**, 350.

Flaschen (Julius) und Fromm vgl. bei Fromm u. Flaschen.

Forsén (Lennart) und Willstätter vgl. bei Willstätter und Forsén.

Forster (Aquila) und Fromm vgl. bei Fromm u. Forster.

Fränkel (Hedwig), Howitz und Schröder vgl. bei Howitz, Fränkel und Schröder.

Fromm (Emil), Über Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen; über Abkömmlinge der Dithiobiurete und Thiurete **394**, 258.

—, Über Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol (3,5-Diphenyl-

Digitized by Google

imino-4,2-diphenyl-tetrahydro-1,2,4-thiodiazol) **394**, 284.

Fromm (Emil), Über Thioderivate der Ketone **394**, 290.

— und Flaschen (Julius), Stereoisomerie bei den Abkömmlingen des Phenacylsulfids **394**, 310.

—, Benzinger (Hans) und Schäfer (Fritz), Abkömmlinge des Äthylenmercaptans, SH. CH_2.CH_2.SH, Dithioäthylens, SH.CH:CH.SH, und des Dithioacetylens, SH.C:C.SH **394**, 325.

— und Forster (Aquila), Die Spaltung des Benzyldisulfids mit Alkali **394**, 338.

—, — und v. Scherschewitzki (Boris), Über einige Mercaptale und Mercaptole und deren Abkömmlinge **394**, 343.

—, Die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde und ihre Stellung unter den organischen Metalloidbasen **396**, 75.

G.

Gattermann (Ludwig), Die Mercaptane des Anthrachinons. [Erste Abhandlung.] **393**, 113.

— und Liebermann (H.), Über die Konstitution der von den Sulfosäuren des α-Naphthylamins und α-Naphthols sich ableitenden Azofarbstoffe mit negativen Substituenten **393**, 198.

—, Synthesen aromatischer Aldehyde. [Dritte Abhandlung.] **393**, 215.

Geyer (E.) und Borsche vgl. bei Borsche und Geyer.

H.

Harries (C.), Über die künstlichen Kautschukarten. [II. Abhandlung.] **395**, 211.

—, Vergleichende Untersuchungen über die Wärmepolymerisationsprodukte und die Autopolymerisate des β,γ-Dimethylbutadiens. (Nachtrag zur zweiten Abhandlung.) **395**, 264.

Hirsch (P.) und Piloty vgl. bei Piloty und Hirsch.

Howitz (Johann) und Philipp (J.), Über Bromierung des p-Toluchinolins und über p-Chinolinaldehyd **396**, 23.

— und Köpke (O.), Über o-Chinolylketone und ihre Derivate **396**, 38.

—, Fränkel (Hedwig) und Schroeder (Else), Über o-, p- und ana-Jodchinolin und deren Derivate **396**, 53.

Hoyer (Heinrich), Decker, Kropp und Becker vgl. bei Decker, Kropp, Hoyer und Becker.

J.

Jetzer (Max), Fichter und Leepin vgl. bei Fichter, Jetzer und Leepin.

K.

Kauffmann (Hugo) und Weissel (Leopold), Die Fluorescenz in der Terephthalsäurereihe **393**, 1.

Köpke (O.) und Howitz vgl. bei Howitz und Köpke.

Kropp (Walter), Decker, Hoyer und Becker vgl. bei Decker, Kropp, Hoyer und Becker.

L.

Leepin (Robert), Fichter und Jetzer vgl. bei Fichter, Jetzer und Leepin.

Liebermann (H.) und Gattermann vgl. bei Gattermann und Liebermann.

M.

Mannich (C.), Über Morphinglucosid **394**, 223.

Marchlewski (L.), Zur Chemie des Chlorophylls. Antwort an Hrn. R. Willstätter **395**, 194.

Mauthner (F.), Über eine neue Synthese des Syringaaldehyds **395**, 273.

Digitized by Google

Meerwein (Hans), Über unsymmetrische cyclische und acyclische Pinakone und deren Umlagerungsprodukte; ein Beitrag zur Kenntnis der Pinakolinumlagerung. [Zweite Mitteilung.] **396**, 200.

Meyer (Kurt H.), Zur Kenntnis des Anthracens **396**, 133.

— und Sander (Albert), Über Derivate des Anthrons **396**, 133.

— und Zahn (Karl), Über Oxyazoverbindungen und Chinonphenylhydrazone der Anthracenreihe **396**, 152.

— u. —, Über Halogenverbindungen des Anthracens **396**, 166.

Michael (Arthur) und Zeidler (Fritz), Zum Verlauf der intramolekularen Umlagerungen bei den Alkylbromiden. [Zweite Abhandlung.] **393**, 81.

N.

Nierenstein (M.) und Rixon (F. W.), Über einige Reduktionsprodukte der Ellagsäure **394**, 249.

— Über Oxycatechin und Catechincarbonsäure **396**, 194.

P.

Pfaffendorf (W.) und Zincke vgl. bei Zincke und Pfaffendorf.

Philipp (J.) und Howitz vgl. bei Howitz und Philipp.

Piloty (O.) und Hirsch (P.), Pyrrolsynthesen aus Amidoketonen mit Ketonen und Ketonsäureestern **395**, 63.

R.

Rixon (F. W.) und Nierenstein vgl. bei Nierenstein und Rixon.

Ruggli (P.) und Thiele vgl. bei Thiele und Ruggli.

Rupe (H.), Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. [IV. Abhandlung.] **395**, 87, [V. Abhandlung.] **395**, 136.

S.

Sandelin (A. E.), Die stereomeren Isofenchocamphersäuren **396**, 285.

Sander (Albert) und Meyer vgl. bei Meyer und Sander.

Schäfer (Fritz), Fromm und Benzinger vgl. bei Fromm, Benzinger und Schäfer.

Scherschewitzki (Boris v.), Fromm und Forster vgl. bei Fromm, Forster und v. Scherschewitzki.

Schlenk (Wilhelm), Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Kohlenstoffs, Arsens und Siliciums **394**, 178.

Scholl (Roland) und Seer (Christian), Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs und Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid **394**, 111.

Schröder (Else), Howitz und Fränkel vgl. bei Howitz, Fränkel und Schröder.

Seer (Christian) und Scholl vgl. bei Scholl und Seer.

Straus (Fritz), Über die sog. Ketohalogenide ungesättigter Ketone und ihre Umsetzungsprodukte. [8. Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan.] **393**, 235.

I. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Oxalylchlorid auf ungesättigte Ketone **393**, 236.

II. Über Umsetzungen ungesättigter Halogenverbindungen **393**, 248.

T.

Thiel (A.), Notiz, betreffend die Konstitution der Orsellinsäure **394**, 108.

Digitized by Google

Thiele (J.) und Ruggli (P.), Über Reduktionsversuche bei α,β-ungesättigten Ketonen und die Bildung von Indenderivaten **398**, 61.

W.

Wallach (O.), Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, Abhandlung CXII **394**, 362. Abhandlung CXIII **395**, 74. Abhandlung CXIV **396**, 264.

Wedekind (E.), Studien über das elementare Zirkonium, II **395**, 149.

Weissel (Leopold) und Kauffmann vgl. bei Kauffmann und Weissel.

Weisspfenning (G.) u. Zincke vgl. bei Zincke und Weisspfenning.

Willstätter (Richard), Untersuchungen über Chlorophyll **396**, 180.

— und Forsén (Lennart), Einführung des Magnesiums in die Derivate des Chlorophylls **396**, 180.

Wolff (Ludwig), Über Diazoanhydride (1, 2, 3-Oxydiazole oder Diazoxyde) und Diazoketone **394**, 23.

Wolff (Ludwig), Verhalten von Diazobenzolimid gegen Anilin und p-Toluidin **394**, 59.

—, Anlagerung von Diazobenzolimid an Chinone. [Erste Abhandlung.] **394**, 68.

—, Methode zum Ersatz des Sauerstoffatoms der Ketone und Aldehyde durch Wasserstoff. [Erste Abhandlung.] **394**, 86.

Z.

Zahn (Karl) und Meyer vgl. bei Meyer und Zahn.

Zeidler (Fritz) und Michael vgl. bei Michael und Zeidler.

Zinke (Th.), Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von o-Alkylphenolen **394**, 1.

— und Pfaffendorf (W.), Über Tetrachlor-o-kresol und seine Umwandlung in Perchlorindon **394**, 3.

— und Weisspfenning (G.), Über Dinitrophenylisochinoliniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte **396**, 103.

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google